

Ю. С. ЛЯЛИКОВ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

ИЗДАНИЕ ПЯТОЕ
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

*Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования СССР в качестве
учебного пособия для студентов
химико-технологических специальностей вузов*



МОСКВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» 1974

Ю. С. Ляликов

Л 97

Физико-химические методы анализа. Издание 5-е, перераб. и доп. М., «Химия», 1973.

536 стр.; 54 табл.; 298 рис.; список литературы 81 ссылка.

Книга посвящена физико-химическим методам анализа, в ней описаны практически все применяемые методы. Рассматривается аппаратура и особенности работы с ней, необходимые практические приемы и т. д. В настоящем, пятом издании достаточное внимание уделено также определению этими методами величин (произведения растворимости, констант диссоциации и комплексобразования и др.), необходимых в химическом анализе (четвертое издание вышло в 1964 г.).

Книга предназначена для учащихся химических и металлургических высших и средних учебных заведений; она может быть полезна работникам исследовательских и заводских лабораторий.

Л-20506-165 25-73
050(01)-74

543

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие к пятому изданию	6
Глава I. Общие сведения	7
§ 1. Методы анализа	7
Литература	10
§ 2. Обработка результатов наблюдений	10
§ 3. Графическая обработка результатов наблюдений	23
Литература	27
Глава II. Фотометрический метод	28
§ 1. Теория фотометрического метода	28
§ 2. Аппаратура	62
§ 3. Практика фотометрических методов	74
Литература	90
Глава III. Нефелометрический и турбидиметрический методы	91
§ 1. Теория нефелометрического и турбидиметрического методов	91
§ 2. Аппаратура	93
Глава IV. Рефрактометрический метод	96
§ 1. Теория рефрактометрического метода	96
§ 2. Аппаратура	105
§ 3. Практика рефрактометрии	111
Литература	114

Глава V. Поляриметрический метод	115
§ 1. Теория поляриметрического метода	115
§ 2. Аппаратура и практика поляриметрического метода	125
Литература	133
Глава VI. Люминесцентный метод	134
§ 1. Теория люминесцентного метода	134
§ 2. Аппаратура и практика люминесцентного метода	151
Литература	155
Глава VII. Спектральный анализ	156
§ 1. Теория спектрального анализа	156
Оптический спектральный анализ	187
§ 2. Аппаратура	187
§ 3. Практика эмиссионного анализа	219
§ 4. Практика атомно-абсорбционного анализа растворов	270
Рентгеноспектральный анализ	274
§ 5. Аппаратура	274
§ 6. Практика рентгеноспектрального анализа	282
Литература	295
Глава VIII. Электролиз	296
§ 1. Теория электролиза	296
§ 2. Аппаратура	320
Литература	328
Глава IX. Кондуктометрический метод	329
§ 1. Теория кондуктометрического анализа	329
§ 2. Аппаратура	342
§ 3. Практика кондуктометрии	349
Литература	356

Глава X. Потенциометрический метод	357
§ 1. Теория потенциометрического метода	357
§ 2. Аппаратура	392
§ 3. Практика потенциометрии	403
Литература	409
Глава XI. Полярографический метод	410
§ 1. Теория полярографического метода	410
§ 2. Аппаратура	443
§ 3. Практика полярографии	448
Литература	456
Глава XII. Другие методы физико-химического анализа	457
§ 1. Термический метод	457
§ 2. Масс-спектрометрический метод	464
§ 3. Радиохимические методы	468
§ 4. Резонансные методы	477
§ 5. Анализ по теплопроводности	490
Литература	492
Глава XIII. Физико-химические методы разделения	493
§ 1. Экстракция	493
§ 2. Хроматографические методы разделения	501
Литература	527
Предметный указатель	529

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЯТОМУ ИЗДАНИЮ

Физико-химические методы анализа развиваются исключительно высокими темпами. В настоящее время используются самые разнообразные физико-химические методы. Успехи в развитии этих методов анализа вызвали необходимость переработки и дополнения настоящего пособия.

За несколько лет, прошедших со времени выхода в свет четвертого издания, выпущено большое число различных руководств и практикумов по физико-химическим методам. Поэтому авторы нашли целесообразным сократить разделы «Практические работы», отсылая интересующихся к соответствующим практическим руководствам. В 1971 году вышел «Задачник по физико-химическим методам анализа» Ю. С. Ляликова, М. И. Булатова, В. И. Бодю и С. В. Крачун, вполне заменяющий разделы «Задачи и вопросы», бывшие в предыдущих изданиях. Авторы нашли целесообразным эти разделы в новое издание не включать. Новое, пятое издание коренным образом переработано, VII глава нового издания «Спектральный метод», как и в четвертом издании, составлена Л. С. Ломоносовой. В работе над остальными главами принимали участие канд. хим. наук сотрудники Института химии АН Молд. ССР Л. Г. Мадан и Ю. Д. Систер.

Авторы глубоко признательны заслуженному деятелю науки и техники ТатАССР д-ру хим. наук проф. [К. Н. Мочалову] за ценные указания и советы, способствовавшие улучшению данного пособия.

Авторы

ГЛАВА I ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

§ 1. МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Сущность физико-химического анализа, созданного на основе трудов Д. И. Менделеева, Я. Г. Ван-Гоффа, Н. С. Курнакова и других ученых, заключается в изучении соотношений между составом и свойствами химических равновесных систем. Результаты подобных исследований выражаются в диаграммах «состав—свойство». Исследование этих диаграмм дает возможность обнаружить образование новых стойких и нестойких химических соединений между исследуемыми компонентами, изучить влияния отдельных компонентов на свойства всей системы. Частным случаем физико-химического анализа является использование различных свойств сложных систем для определения их состава. Эту область физико-химического анализа, развиваемую аналитиками, мы и будем рассматривать в настоящем пособии.

В большинстве случаев зависимость свойства от состава очень сложна. Часто одно и то же свойство соответствует различным значениям состава, т. е. свойство оказывается многозначной функцией состава, что затрудняет использование его для аналитических целей. Поэтому для прямых физико-химических методов, когда состав определяется как функция свойства, используют только те участки полной диаграммы «состав—свойство», на которых состав однозначно определяет свойство. В практику аналитической химии широко вошли и косвенные физико-химические методы, в которых то или другое свойство используется как индикатор для установления точки эквивалентности титрования.

Широкое распространение физико-химических методов анализа, в первую очередь, связано с тем, что эти методы обладают значительно большей чувствительностью по сравнению с химическими методами. Если обычными химическими методами можно определить концентрацию вещества порядка 10^{-5} моль/л, то для некоторых физико-химических методов определяемый минимум меньше примерно на пять порядков, т. е. 10^{-9} — 10^{-10} моль/л. В связи с тем, что в практике аналитической химии все большее место занимает определение следов веществ, это преимущество физико-химических методов становится

особенно актуальным. Другим преимуществом этих методов является их селективность. Спектральный, полярографический, масс-спектрометрический и другие методы позволяют одновременно качественно и количественно определять десятки компонентов, что значительно ускоряет проведение анализов, а это особенно важно в производственных условиях. Для анализов малых навесок и определения следовых количеств примесей эти методы оказываются незаменимыми.

Физико-химические методы в настоящее время широко используются для анализов полупроводниковых материалов, материалов атомной промышленности, определения следовых количеств средств защиты растений, определения загрязненности воздуха, воды и в ряде других областей.

В зависимости от используемых свойств различают следующие группы физико-химических методов, детальная характеристика которых будет дана в соответствующих главах.

А. Оптические методы, основанные на исследовании оптических свойств анализируемых систем:

- Фотометрические методы
- Рефрактометрический метод
- Поляриметрический метод
- Люминесцентный метод
- Спектральный метод

Б. Электрохимические методы, основанные на исследовании электрохимических свойств анализируемых систем:

- Электроанализ
- Кондуктометрический метод
- Потенциометрический метод
- Полярографические методы

В. Методы анализа, основанные на исследовании других свойств анализируемых систем:

- Масс-спектрометрический метод
- Термометрические методы
- Радиохимический анализ
- Метод электронного парамагнитного резонанса
- Метод ядерного магнитного резонанса
- Анализ по теплопроводности

Из физико-химических методов разделения следует отметить: экстракцию, ионный обмен, хроматографию, диализ, электрофорез и другие. Наиболее важными из них являются:

- Экстракция
- Ионный обмен
- Хроматография

Применение физико-химических методов анализа дает возможность в производственных условиях проводить автоматический контроль процессов и их автоматическое регулирование. Автоматический контроль производства обеспечивает непрерывное наблюдение за производственным процессом и автоматическую запись результатов наблюдений.

В качестве контролирующих приборов применяют различные автоматические анализаторы. Любой автоматический анализатор состоит из следующих основных частей.

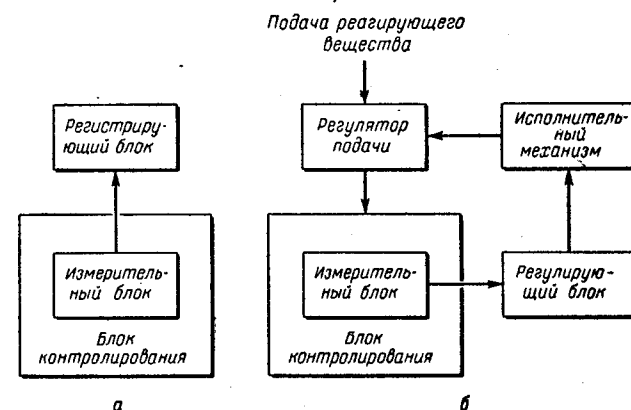


Рис. 1-1. Схема автоматического контроля производства: а — с помощью автоматического анализатора; б — с помощью автоматического регулятора.

Блок контролирования — сосуд, в котором протекают регулируемые процессы и происходит изменение регулируемых параметров.

Измерительный блок — прибор, определяющий значения регулируемого параметра.

Регистрирующий блок — прибор, регистрирующий значения регулируемого параметра. Регистрирующий блок может быть указывающим или автоматически записывающим.

Общая схема автоматического анализатора показана на рис. 1-1, а.

Схемы для автоматического регулирования производственных процессов вместо регистрирующего блока включают следующие приборы.

Регулирующий блок — прибор, обеспечивающий сравнение измеренного значения параметра с определенным, ранее заданным значением параметра, нормальным для данного технологического процесса. В зависимости от технологического процесса

заданное значение параметра может быть постоянным или переменным по ходу технологического процесса.

Исполнительный механизм управляется регулирующим блоком в зависимости от значений регулируемого параметра. Исполнительный механизм воздействует на регулятор подачи реагирующего вещества. В некоторых схемах регулятор подачи отсутствует и его роль выполняет исполнительный механизм.

Схема автоматического регулятора приведена на рис. 1-1, б.

Действие измерительных блоков основано на изменениях некоторых физико-химических величин — электропроводности, окраски веществ, мутности, электродвижущей силы и др. В качестве регулирующих и регистрирующих блоков применяют приборы для измерения фототоков, гальванометры, приборы для измерения показателей преломления и др.

При рассмотрении отдельных методов физико-химического анализа указаны возможности использования того или другого метода для автоматического контроля и автоматического регулирования производственных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

- Крешков А. П. Основы аналитической химии. Т. 3. М., «Химия», 1970. 463 с.
- Бабко А. К., Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В., Рябушко О. П. Физико-химические методы анализа. М., «Высшая школа», 1968. 335 с.
- Юнг Г. В. Инструментальные методы анализа. Пер. с англ. под ред. Г. Н. Баласанова. М., Госатомиздат, 1963. 352 с.
- Коваленко П. Н., Багдасаров К. Н. Физико-химические методы. Изд. Ростовского ун-та, 1966. 386 с.
- Физико-химические методы анализа. Под ред. В. Б. Алесковского, К. Б. Яцимирского. М., «Химия», 1971. 424 с.
- Барковский В. Ф., Горелик С. М., Городецкая Т. Б. Практикум по физико-химическим методам анализа. М., «Высшая школа», 1963. 350 с.
- Ляликов Ю. С., Булатов М. И., Бодю В. И., Крачун С. В. Сборник задач по физико-химическим методам анализа. М., «Химия», 1972. 271 с.
- Ляликов Ю. С. Физико-химические методы анализа (пособие для программированного опроса). Кишинев «Штиинца», 1974. 226 с.

§ 2. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ НАБЛЮДЕНИЙ

При проведении любых опытов, в том числе и определений физико-химическими методами почти всегда проводят не одно, а ряд повторных исследований, ряд вариантов для дальнейшей статистической их обработки. Отдельные варианты измерения всегда отличаются друг от друга и разброс их определяет *точность измерения* и характеризуется *случайной ошибкой* наблюдения. Эти ошибки связаны с несовершенством наших органов чувств, изменением внешних условий (температуры, влажно-

сти, давления), случайными причинами, например грязные стенки бюретки, заедание стрелки прибора и т. д.

Среднее значение полученного результата в силу ряда причин может отличаться от истинного значения. Эта разница определяет *правильность определения*. Разница между истинным значением и средним определяет *систематическую ошибку*, которая повторяется от опыта к опыту. Причиной случайной ошибки могут быть: несовершенство применяемых приборов, влияние посторонних компонентов, загрязнение реактивов и др. Например, при фотометрическом определении меди были получены 10 значений оптической плотности D , приведенные в табл. 1-1.

Таблица 1-1. Математическая обработка результатов анализа

№	Первичная обработка				Вторичная обработка			
	D	\bar{D}	$d \cdot 10^2$	$d \cdot 10^4$	D	\bar{D}	$d \cdot 10^2$	$d \cdot 10^4$
1	0,27	0,37	-10	100	—	0,37	—	—
2	0,34		-3	9	0,34		-3	9
3	0,34		-3	9	0,34		-3	9
4	0,36		-1	1	0,36		-1	1
5	0,36		-1	1	0,36		-1	1
6	0,37		0	0	0,37		0	0
7	0,38		+1	1	0,38		+1	1
8	0,39		+2	4	0,39		+2	4
9	0,40		+3	9	0,40		+3	9
10	0,47		+10	100	—		—	—
Сумма	3,68		—	234	2,94		—	34

Полученные расхождения могут быть объяснены неточностью отсчета, различной обработкой проб, различным созреванием и выцветанием окрасок и другими случайными обстоятельствами; все это — источники случайных ошибок. Однако, если в результате неправильно нанесенной шкалы фотокolorиметра мы получаем всегда завышенные показатели оптической плотности D , то это будет причиной систематической ошибки, повторяющейся от опыта к опыту.

Из ряда вариантов можно вывести среднее арифметическое значение приближающееся к истинному значению. *Среднее арифметическое* равно сумме ряда вариантов, деленной на число наблюдений.

По данным табл. 1-1 определяем среднее значение оптической плотности \bar{D} . Для общего случая среднее арифметическое

будет:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^{n=n} x_i}{n} \quad (I-1)$$

где n — число наблюдений.

Отдельные варианты более или менее могут отклоняться от среднего. Отклонение d составляет $d_i = D_i - \bar{D}$ (или в общем случае $d_i = x_i - \bar{x}$). Эти отклонения характеризуют ошибку *определения*.

Случайные ошибки имеют разные знаки. Когда значение варианта превышает среднее значение, ошибка опыта считается положительной. Когда же значение варианта меньше среднего значения, ошибка считается отрицательной. Чем больше проводится измерений, тем ближе среднее значение измеряемой величины к ее истинному значению.

Чем точнее проведено исследование, тем реже бывает большое отклонение. Значения отклонений для рассматриваемого примера приведены в левой части табл. I-1 — «Первичная обработка». К правой части «Вторичная обработка» вернемся немного позднее.

По значениям отклонений d вычисляем дисперсию V по формуле:

$$V = \frac{\sum_{i=1}^{n=n} d^2}{n-1} = \frac{\sum_{i=1}^{n=n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (I-2)$$

Для нашего случая

$$V = \frac{234 \cdot 10^{-4}}{9} = 26 \cdot 10^{-4}$$

Квадратный корень из значения дисперсии называется *стандартным отклонением* \bar{S} :

$$\bar{S} = \sqrt{V} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n=n} d^2}{n-1}} \quad (I-3)$$

Для нашего случая

$$\bar{S} = \sqrt{26 \cdot 10^{-4}} = 5 \cdot 10^{-2}$$

В некоторых случаях рассчитывают стандартное отклонение среднего значения ($S_{\bar{x}}$):

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\bar{S}^2}{n}} \quad (I-4)$$

Однако эта величина не фигурирует в рекомендациях ЮПАК по статистической обработке наблюдений.

Математическая теория ошибок требует определения еще одной величины — *точности* прямого измерения ϵ . Эта величина определяется по уравнению, вывод которого можно найти в математической теории ошибок. При использовании этого уравнения задаемся значением *надежности* α — долей случаев, в которых при данном числе измерений среднее арифметическое лежит в определенных пределах. В большинстве случаев при физико-химических и аналитических измерениях принимают $\alpha = 0,95$ или $0,99$. Это значит, что 95% или 99% всех измерений лежит в указанных пределах:

$$\epsilon_{\alpha, K} = t_{\alpha, K} \frac{\bar{S}}{\sqrt{n}} \quad (I-5)$$

Коэффициент $t_{\alpha, K}$ называется *коэффициентом нормированных отклонений*, или *критерием Стьюдента*, эту величину находят по специальным таблицам в зависимости от α и $K = n - 1$. Величина K называется *числом степеней свободы*. Коэффициенты нормированных отклонений для значений α , равного 0,95 и 0,99, приведены в табл. I-2.

Таблица I-2. Коэффициенты нормированных отклонений ($t_{\alpha, K}$)

$\alpha \backslash K$	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,95	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,37	2,31	2,26	2,23
0,99	9,93	5,84	4,60	4,03	3,71	3,50	3,36	3,25	3,17

Для рассматриваемого ряда вариантов, приведенных в табл. I-1, $K = 10 - 1 = 9$; $\sqrt{n} = \sqrt{10} = 3,2$, $t_{0,95, 9} = 2,26$ (по табл. I-2).

Следовательно,

$$\epsilon_{\alpha, K} = 2,26 \frac{5 \cdot 10^{-2}}{3,2} = 3,5 \cdot 10^{-2}$$

Ошибка определения довольно велика. Даже самое беглое рассмотрение приведенных в табл. I-1 значений, показывает, что два из них сильно отличаются от остальных — 0,27 и 0,47. Возникает вопрос, не являются ли эти значения следствием не обычных, а каких-то грубых ошибок — промахов, допущенных при измерениях. Математическая теория ошибок позволяет определять такие грубые ошибки при помощи трех критериев:

1) по стандартному отклонению

$$d_{\text{груб}} > 3 \frac{\bar{S}}{\sqrt{n}} \quad (I-6)$$

2) по точности прямого измерения

$$d_{\text{груб}} > \varepsilon_{\alpha, K} \sqrt{2} \quad (I-7)$$

3) по Q-критерию, который вычисляют по формуле:

$$Q = \frac{x_1 - x_2}{R} \quad (I-8)$$

где R — размах вырыирования (разность между предельными значениями измеряемой величины).

Грубой ошибкой считаем ту, для которой Q-критерий больше табличного, определенного в зависимости от числа степеней свободы K и надежности α . Значения этого критерия приведены в табл. I-3.

Таблица I-3. Значения Q-критерия

$\alpha \backslash K$	3	4	5	6	7	8	9	10
0,95	0,94	0,77	0,64	0,56	0,51	0,48	0,46	0,45
0,99	0,99	0,89	0,76	0,70	0,64	0,58	0,53	0,48

Первые два критерия наиболее точные, но требуют полного расчета ошибок, Q-критерий часто позволяет сразу исключать грубые ошибки, что может значительно сократить время обработки результатов наблюдений. Применяя эти критерии для рассматриваемого случая, получаем:

$$d_{\text{груб}} > \frac{3 \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{10}} \approx 5 \cdot 10^{-2}$$

$$d_{\text{груб}} > 3,5 \cdot 10^{-2} \sqrt{2} \approx 4,9 \cdot 10^{-2}$$

$$Q = \frac{0,47 - 0,40}{0,47 - 0,27} = \frac{0,07}{0,20} = 0,35$$

Следовательно, по первым двум критериям первое и последнее измерения должны быть исключены как грубые ошибки — промахи. По Q-критерию необходимость их исключения ставится под сомнение, так как полученное значение Q меньше табличного, хотя довольно близко к нему. В этом случае можно рекомендовать проверить такие значения по одному из первых критериев.

Отбросив промахи, повторяем математическую обработку полученных результатов — «Вторичная обработка» (см. табл. I-1):

$$K = 8 - 1 = 7 \quad V = \frac{34 \cdot 10^{-4}}{7} = 5 \cdot 10^{-4} \quad \bar{S} = \sqrt{5 \cdot 10^{-4}} = 2 \cdot 10^{-2}$$

$$t_{\alpha, K} = 2,37 \text{ (по таблице)}$$

$$\varepsilon_{\alpha, K} = 2,37 \frac{2 \cdot 10^{-2}}{2,8} \approx 2 \cdot 10^{-2}$$

Следовательно,

$$D = 0,37 \pm 0,02$$

Как видим, после исключения грубых ошибок точность проведенных измерений значительно повышается.

Таким образом, стандартное отклонение S , а также точность прямого измерения ε (но только в том случае, если для данной серии опытов можно вывести среднее значение) характеризуют точность результатов наблюдения. В некоторых случаях из серии наблюдений среднее вывести нельзя. Например, сравниваются результаты определений, полученные для разных навесок анализируемого вещества. В этом случае в качестве критерия точности проведенных измерений применяют стандартное отклонение.

Если наблюдения сделаны неточно, то полученные значения измеряемых величин резко отличаются, а квадратичная ошибка слишком велика. Наоборот, если наблюдатель внимателен и строго соблюдаются одинаковые условия работы, то результаты наблюдения близки и квадратичная ошибка невелика.

Для оценки точности наблюдения сравнивают значение стандартного отклонения с точностью отсчетов на применяемых приборах. Если оно лежит в пределах точности отсчетов, то измерения проведены удовлетворительно.

В рассмотренном примере отсчеты по шкале фотоколориметра могут быть сделаны с точностью до $0,02 D$. Для первичной обработки точность прямого измерения составляет $0,035 D$, что указывает на недостаточную тщательность проведенных измерений.

Для уменьшения стандартного отклонения иногда приходится повторить наблюдения, иногда увеличить число их и всегда обращать особое внимание на точность отсчетов.

Суммируя сказанное выше, можно составить следующую поэтапную схему обработки результатов наблюдений:

- 1) определение среднего значения ряда вариантов;
- 2) определение отклонения от среднего для каждого варианта;
- 3) определение стандартного отклонения;

4) нахождение по таблицам коэффициента нормированных отклонений при заданной надежности и числе вариантов;
 5) определение точности прямого измерения;
 6) установление грубых просчетов по какому-либо критерию;
 7) вторичная обработка данных по этой же схеме, после исключения грубых просчетов. (Если снова обнаружится необходимость исключения новых вариантов — это указывает на плохо проведенный эксперимент.);

8) если грубый просчет прерывает ряд вариантов, это указывает на ошибочность проведенного эксперимента и он должен быть повторен заново.

Очень часто приходится сопоставлять данные, полученные при различных сериях опытов с различной дисперсией, и оценивать, можно ли их объединить — отнести к общей генеральной совокупности, считая расхождения между ними случайными. Для этого используют критерий F :

$$F = \frac{\bar{S}_1^2}{\bar{S}_2^2} \quad (I-9)$$

где $\bar{S}_1 > \bar{S}_2$.

Результаты считаются относящимися к одной совокупности, если это отношение не превышает табличного, приведенного для различного числа степеней свободы (K) при 95% вероятности (табл. I-4).

Таблица I-4. Таблица F -критериев

K	Число серий опытов						
	2	3	4	5	6	8	10
2	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.37	19.39
3	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.84	8.78
4	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.04	5.91
5	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.82	4.68
6	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.15	4.00
8	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.44	3.28
10	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.07	2.91

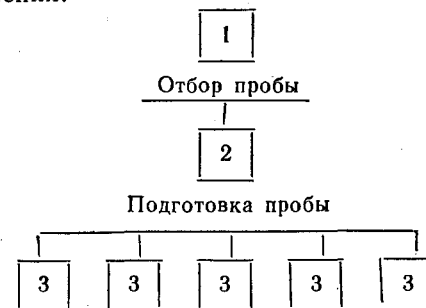
При проведении анализов физико-химическими методами ошибки могут возникнуть на разных этапах работы. В качестве основных этапов можно указать следующие:

- 1) отбор средней пробы и взятие навески (\bar{S}_1);
- 2) подготовка навески к анализу — растворение, выделение анализируемого вещества, проведение аналитической реакции и т. д. (\bar{S}_2);
- 3) проведение физико-химического измерения (\bar{S}_3).

На каждом из указанных этапов возникающие стандартные отклонения различны по величине, и общее стандартное отклонение может быть определено по формуле:

$$S_z = \sqrt{\bar{S}_1^2 + \bar{S}_2^2 + \bar{S}_3^2}$$

В некоторых случаях бывает необходимо определить стандартные отклонения на каждом из указанных этапов. Тогда проводят ряд параллельных определений по приведенным ниже схемам и находят эти отклонения. Чтобы определить ошибку физико-химических измерений, отобранную навеску обрабатывают, делят на несколько параллельных проб и проводят необходимые измерения. При таком способе работы ошибка анализа связана исключительно с ошибкой, допускаемой при физико-химических измерениях. Ниже приведен схематический ход такого определения:

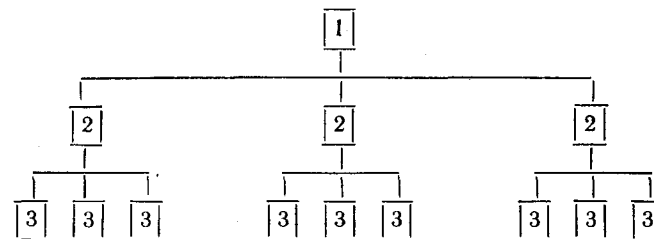


Параллельные физико-химические измерения

В этом случае суммарное стандартное отклонение определения равно стандартному отклонению физико-химических измерений:

$$\bar{S}_z = \bar{S}_3$$

Для определения ошибки, возникающей при подготовке пробы, отобранную навеску делят на несколько аликвотных частей, каждую из них обрабатывают отдельно и проводят физико-химические измерения ряда параллельных проб. Схематически ход определения в этом случае можно представить так:



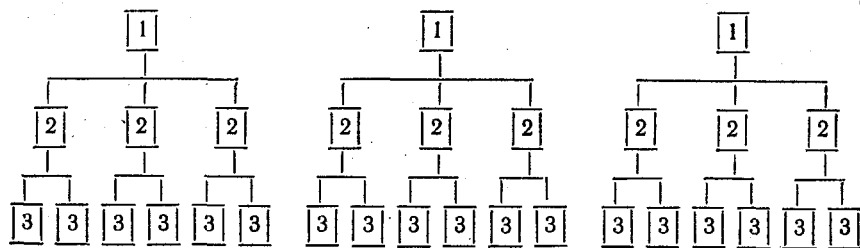
При такой схеме проведения опыта суммарное отклонение будет зависеть не только от ошибки, связанной с физико-химическими измерениями, но и от ошибки, связанной с подготовкой пробы:

$$\bar{S}_x = \sqrt{\bar{S}_2^2 + \bar{S}_3^2}$$

Если ошибка физико-химического определения известна (определена по предыдущей схеме), то

$$\bar{S}_2 = \sqrt{\bar{S}_x^2 - \bar{S}_3^2}$$

Наконец, для определения ошибки, возникающей при отборе пробы, проводят ряд анализов из параллельно отобранных проб. Схему определения в этом случае можно представить так:



Суммарное отклонение такого определения вычисляют по формуле:

$$\bar{S}_x = \sqrt{\bar{S}_1^2 + \bar{S}_2^2 + \bar{S}_3^2}$$

Если известны \bar{S}_2 и \bar{S}_3 , то

$$\bar{S}_1 = \sqrt{\bar{S}_x^2 - \bar{S}_2^2 - \bar{S}_3^2}$$

При расчетах следует пользоваться специальными таблицами, по которым можно сразу определить квадратные корни из полученных чисел.

Систематические ошибки могут быть обнаружены и устранены при помощи калибровки приборов по эталонам, калибровки по стандартным веществам или проведением «холостых» опытов.

Эталонными приборами называют специально выверенные приборы, показаниям которых можно вполне доверять. Эти приборы изготовляют с особой тщательностью, проверяют в специальных лабораториях и снабжают паспортом, в котором указаны присущие данному прибору ошибки. Эталонные приборы служат исключительно для проверки приборов, применяемых в повседневной работе. При проверке опыт ставят так, чтобы

можно было сделать одновременно отсчеты и по эталонному, и по калибруемому приборам. В некоторых случаях, когда изменение показаний идет быстро и непрерывно, применяют метод чередующихся отсчетов.

Например, для проверки амперметра составляют схему из аккумулятора, реостата, проверяемого и эталонного амперметров. Все эти приборы включают последовательно. Изменяя реостатом сопротивление цепи, а следовательно, и силу тока, отсчитывают показания сразу по обоим амперметрам и находят отклонение показаний калибруемого амперметра от эталонного. Предположим, что были получены следующие результаты:

№ опыта	1	2	3	4	5	6
Сила тока, А						
$i_{\text{эт}}$	0,30	0,50	0,80	1,10	1,50	2,00
$i_{\text{кал}}$	0,28	0,49	0,81	1,12	1,53	2,04
$\Delta = i_{\text{эт}} - i_{\text{кал}}$	+0,02	+0,01	-0,01	-0,02	-0,03	-0,04

Из приведенных данных видно, что до 0,5 А калибруемый амперметр показывает уменьшенные значения силы тока, а выше

0,5 А — увеличенные. Для определения поправки при любых значениях силы тока строят калибровочный график, в котором по оси абсцисс откладывают силу тока, а по оси ординат — значения поправок. Такой график приведен на рис. 1-2. По этому графику можно вычислить поправку, а следовательно, и истинное значение силы тока. Например, если сила тока по амперметру равна 1,20 А, то по графику находим поправку $\Delta =$

$= -0,024$ А, значение которой по правилам, приведенным ниже, округляем до $-0,02$ А. Следовательно, истинное значение силы тока составляет:

$$I = 1,20 - 0,02 = 1,18 \text{ А}$$

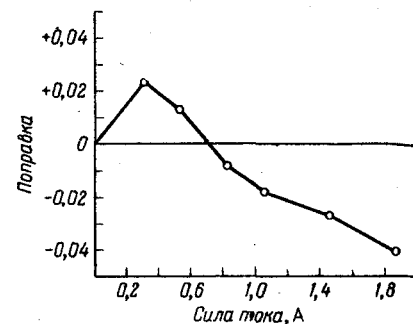


Рис. 1-2. Кривая поправок амперметра.

Такой калибровкой устраняют систематические ошибки, связанные с недостатками конструкции прибора.

Как указывалось выше, прибор может быть и источником случайной ошибки наблюдения. Например, если катушка амперметра где-либо «заедает», то его показания будут изменяться от опыта к опыту при остальных постоянных условиях. Такую ошибку устранить калибровкой нельзя. Поэтому при калибровке рекомендуется отсчеты проводить по несколько раз и в случае

больших расхождений между ними вообще отказать от применения данного прибора до его ремонта.

Другим методом калибровки является калибровка по стандартным веществам. Предположим, что необходимо проверить термометр. Для этой цели измеряют калибруемым термометром температуры плавления, кипения, превращения стандартных веществ и сравнивают полученные данные с приведенными в литературе. Пример подобной калибровки дан в табл. I-5.

Таблица I-5. Пример калибровки термометра

Процесс	Температура, °C		Поправка $\Delta = t_{\text{ст}} - t_{\text{измер}}$
	по литературным данным	по термометру	
Плавление льда	0,00	-0,13	+0,13
Переход $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$	32,38	32,24	+0,14
Переход $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBr}$	50,67	50,65	+0,02
Кипение воды	100,00	100,04	-0,04

На основании полученных данных строят график поправок для любых температур в заданном интервале.

При калибровке по стандартным веществам следует особое внимание обратить на чистоту применяемых веществ, так как ничтожные примеси могут значительно изменить результаты калибровки.

В некоторых случаях систематическая ошибка может вноситься не прибором, а методом анализа. Например, ошибка вследствие электропроводности или окраски фона при кондуктометрическом или колориметрическом определении. В этом случае систематическая ошибка наблюдения может быть найдена путем проведения анализа со всеми применяемыми в анализе реагентами, но без определяемого вещества — так называемый «холостой» опыт. Соответствующие показания прибора характеризуют ошибки — отклонения, вносимые в показания приборов фоном.

В ряде случаев систематическая ошибка метода, прибора или самого наблюдателя может быть обнаружена путем проведения анализа вещества с точно установленным содержанием определяемого компонента.

Если по данным статистической обработки истинное значение определяемой величины ($x_{\text{ист}}$) находится в пределах значения полученного среднего с учетом точности прямого измерения:

$$\bar{x} - e_{a,K} < x_{\text{ист}} < \bar{x} + e_{a,K}$$

то это свидетельствует об отсутствии систематической ошибки опыта.

Вполне понятно, что каких-либо общих рекомендаций для выбора метода определения систематической ошибки привести нельзя. Ниже при рассмотрении отдельных методов физико-химического анализа указываются способы проверки приборов и методы обнаружения систематических ошибок и пути устранения этих ошибок.

До сих пор говорилось только об абсолютных значениях ошибок. Однако абсолютные значения ошибок не всегда достаточны для характеристики точности проведенных измерений, так как они не связаны с абсолютным значением определяемой величины. Поэтому часто прибегают к определению относительных ошибок.

Относительным стандартным отклонением Δ называется выраженный в относительных единицах или процентах отношение стандартного отклонения к среднему значению измеряемой величины

$$\Delta = \frac{\bar{S}}{\bar{x}} \quad \text{или} \quad \Delta = \frac{\bar{S}}{\bar{x}} \cdot 100$$

Иногда относительное значение точности прямого измерения вычисляют по формулам:

$$\frac{e_{a,K}}{\bar{x}} \quad \text{или} \quad \frac{e_{a,K}}{\bar{x}} \cdot 100$$

В некоторых случаях относительное стандартное отклонение называют коэффициентом вариации, но этот термин не фигурирует в рекомендациях ЮПАК по статистической обработке результатов наблюдений. Для нашего примера, приведенного в табл. I-1, относительная ошибка будет

$$\frac{0,02}{0,37} \cdot 100 = 5,4\%$$

Точность измерений. При расчетах всегда необходимо учитывать точность, с которой ведутся измерения физико-химических величин. Одной из грубейших и часто встречающихся ошибок при вычислениях является излишняя, неоправданная точность вычислений.

Например, масса m вещества определена на технических весах с точностью до 0,01 г, а объем V измерен мензуркой с точностью до 0,1 мл. При этом получено:

$$m = 28,34 \text{ г}; \quad V = 8,4 \text{ мл}$$

При вычислении плотности ρ нет надобности делить с точностью до четвертого знака, например:

$$\rho = \frac{28,34}{8,4} = 3,3738$$

Подобное выражение результата свидетельствует не о точности измерения, а об отсутствии элементарной математической грамотности. При математических операциях с величинами, измеренными с разной точностью, необходимо строго придерживаться следующих правил.

1. Число знаков в результате, полученном при опыте, должно указывать на точность измерения, причем предпоследний знак должен быть точным, а последний — приближенным (неточность его связана с ошибками измерения).

Например, из ряда наблюдений определено среднее значение плотности $\rho = 0,9345$ г/см³, причем квадратичная ошибка среднего значения составляет 0,0024. Следовательно, в результате третья цифра является уже приближенной и, согласно указанному правилу, должен получиться следующий результат:

$$\rho = 0,935 \pm 0,002 \text{ г/см}^3$$

2. При арифметических действиях над приближенными числами поступают следующим образом:

а) при сложении (и вычитании) сохраняют после запятой столько значащих цифр, сколько их имеется в числе, измеренном с наименьшей точностью;

б) при умножении и делении сохраняют столько значащих цифр, сколько их имеется в числе, измеренном с наименьшей точностью;

в) при возведении в степень и извлечении корня сохраняют в результате вычисления столько значащих цифр, сколько их имеется в возводимом в степень или подкоренном числе;

г) при логарифмировании в результате вычисления сохраняют в мантиссе столько значащих цифр, сколько имеется их в логарифмируемом числе.

Например, при сложении чисел 0,284; 25,86 и 3,5894 необходимо оставить в каждом числе два знака после запятой:

$$0,28 + 25,86 + 3,59 = 29,73$$

Для приведенного выше примера определения плотности в результате вычисления следует оставить только по две значащие цифры:

$$\rho = \frac{28}{8,4} = 3,4$$

Вычисляя это выражение с помощью логарифмов, следует записать:

$$\lg \rho = \lg 28 - \lg 8,4 = 1,45 - 0,92 = 0,53$$

$$\rho = 3,4$$

Очевидно, что проводить арифметические действия по указанному выше правилу необходимо только до получения цифры, оставляемой по правилу знаков.

3. При округлении приближенных чисел или результатов действий над ними различают два случая:

а) если отбрасываемая цифра меньше 5, то предшествующая, остающаяся в результате цифра, не изменяется;

б) если отбрасываемая цифра равна или больше 5, то остающаяся в результате цифру увеличивают на единицу.

§ 3. ГРАФИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ НАБЛЮДЕНИЙ

Очень часто результаты наблюдения приходится изображать графически и полученные графики выражать в виде математических уравнений.

Графическое изображение результатов наблюдений особых затруднений не встречает. Сделаем только несколько замечаний, касающихся составления графиков.

1. Масштабы осей графиков следует выбирать в зависимости от пределов измеряемых величин.

2. Построение графика не обязательно вести от начала координат, правильнее начинать строить его от нижних пределов измеряемых величин (только в некоторых случаях, когда необходимо установить характер зависимости между исследуемыми величинами, рекомендуется строить график от начала координат).

Часто графические зависимости получаются в виде сложных кривых, неудобных для использования. В этих случаях необходимо спрямить полученные кривые. Спрявление кривых проводят путем подбора таких функций первоначальных переменных, между которыми существовала бы линейная зависимость.

В большинстве случаев характер и вид новых функций можно определить, исходя из теории метода. Однако в некоторых случаях указания на теоретические зависимости отсутствуют и их приходится определять экспериментально. Если между переменными существует степенная зависимость типа

$$Y = A + BX + DX^2 + EX^2 \quad \text{или} \quad Y = DX^2 + EX^3$$

определить максимальный показатель степени можно, сравнивая отношения разностей определяемых величин. Если дан ряд определяемых величин:

$$\begin{array}{cccccccccccc} X_1 & X_2 & X_3 & X_4 & X_5 & X_6 & X_7 & X_8 & X_9 & X_{10} \\ Y_1 & Y_2 & Y_3 & Y_4 & Y_5 & Y_6 & Y_7 & Y_8 & Y_9 & Y_{10} \end{array}$$

определяем отношение разностей $\Delta X_n = X_n - X_{n+1}$ и $\Delta Y_n = Y_n - Y_{n+1}$. Если отношение $\Delta Y / \Delta X$ оказывается почти постоянным, зависимость переменных выражается уравнением первой степени типа

$$Y = A + BX$$

Если отношение этих разностей закономерно изменяется, определяем отношение вторых разностей $\Delta X_\Delta = \Delta X_n - \Delta X_{n+1}$ и $\Delta Y_\Delta = \Delta Y_n - \Delta Y_{n+1}$. Если отношение вторых разностей $\Delta Y_\Delta / \Delta X_\Delta$ почти постоянно, то зависимость между данными переменными выражается уравнением второй степени:

$$Y = A + BX + DX^2$$

Если и отношение вторых разностей оказывается не постоянным, определяют третьи разности, постоянство которых отвечает уравнению третьей степени и так далее. В некоторых случаях следует попробовать построить зависимость между переменными в полулогарифмической или логарифмической системе координат. В этом случае зависимости между переменными будут типа:

$$Y = \lg X \quad Y = A + B \lg X \quad AX^B = 10^Y$$

$$\lg Y = \lg X \quad \lg Y = A + B \lg X \quad AX^B = Y$$

При построении графиков используют различные координатные сетки.

В тех случаях, когда предельные отсчеты отличаются не более чем в 10—15 раз, можно строить график в обычной координатной системе. Когда предельные отсчеты отличаются на несколько порядков, т. е. в 100—1000 и больше раз, используют

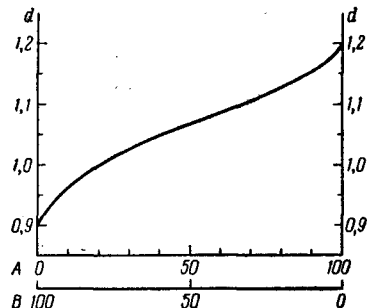


Рис. 1-3. Кривая зависимости плотности от состава бинарной смеси.

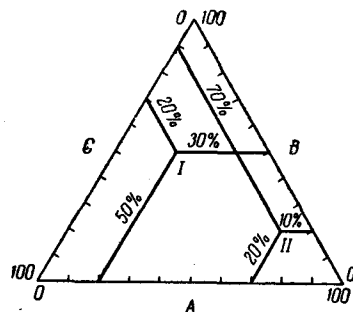


Рис. 1-4. Диаграмма состава трехкомпонентной системы.

для обеих осей логарифмическую систему координат. Если одна из измеряемых величин отличается по предельным отсчетам в 10—15 раз, а другая в 100—1000, используют полулогарифмическую систему координат.

Для изучения зависимостей физико-химических свойств от состава двухкомпонентной системы строят график в обычной системе координат, в которой по одной оси откладывают состав системы, а по другой — изучаемое свойство (рис. 1-3). На таком графике любая его точка соответствует определенному составу бинарной системы. В некоторых случаях это соответствие может быть однозначным, в других — многозначным. Для аналитиче-

ских целей используют только те участки графика, где существует однозначная функциональная зависимость между свойством и составом.

Во многих случаях возникает необходимость изучения состава трехкомпонентных систем. Для построения соответствующих графиков используется свойство равностороннего треугольника, по которому сумма отрезков, проведенных параллельно сторонам из любой точки внутри треугольника, равна стороне треугольника (рис. 1-4). Например, трехкомпонентная смесь I (см. рис. 1-4) содержит 20% вещества A, 50% — B и 30% — C, а смесь II содержит 70% — A, 20% — B и 10% — C.

Для того чтобы свойство трехкомпонентной системы связать с составом, необходимо построить пространственную диаграмму, откладывая свойство перпендикулярно плоскости треугольника. Однако удобнее использовать плоскостное изображение этой зависимости при помощи изолиний, соединяющих на плоскости точки разного состава, обладающие одним значением свойства. Например, на рис. 1-5 проведены такие линии для коэффициента преломления. Вполне понятно, что в этом случае одно свойство не обеспечивает однозначного определения состава, так как одному и тому же значению свойства соответствует большое число составов. Для однозначного определения состава по свойству здесь приходится пользоваться системой двух свойств. Для рассматриваемого случая в качестве второго такого свойства взята плотность. Сетка двух типов изолиний по показателю преломления и плотности обеспечивает однозначное определение состава по двум этим свойствам. Так, соотношение $n_M = 1,350$, $d_M = 0,990$ в точке M отвечает составу: A = 40%; B = 28%; C = 32%. Соотношение $n_N = 1,400$, $d_N = 0,970$ в точке N отвечает составу A = 14%; B = 65%; C = 21%.

Нередко возникает необходимость установить математическую зависимость между исследуемыми величинами. Остановимся на наиболее простом случае, когда между ними существует линейная зависимость. В тех случаях, когда линейная зависимость отсутствует, подбирают такие функции исследуемых переменных, для которых она существует. Обычно на существование таких функций и их вид можно найти указания в теории

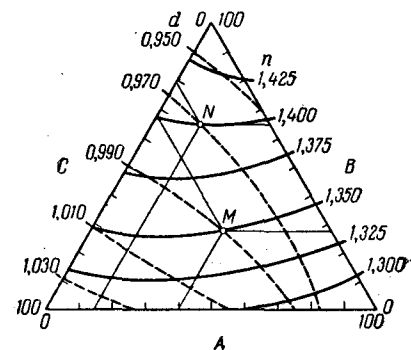


Рис. 1-5. Диаграмма трехкомпонентной системы с изолиниями по плотности d и коэффициенту преломления n .

данного метода. Для определения значений коэффициентов A и B в уравнении зависимости

$$Y = A + BX$$

можем применить три метода. Самым простым является метод избранных точек. В этом методе, после того как на график нанесены точки, соответствующие исследуемым переменным, проводят прямую так, чтобы она наиболее близко подходила к нанесенным точкам. От точности проведения такой прямой зависит точность вычисления коэффициентов A и B . Затем в начале и конце проведенной прямой выбирают две произвольные точки, определяют для них значения переменных X_1, Y_1, X_2, Y_2 и составляют систему уравнений:

$$Y_1 = A + BX_1 \quad \text{и} \quad Y_2 = A + BX_2$$

решая которую, определяют A и B . Это наиболее простой, но и наиболее субъективный метод, успех применения которого зависит от опыта вычислителя.

Второй метод — метод средних. Для использования этого метода делят полученные данные для X и Y на две группы, например четные n_1 и нечетные n_2 отсчеты. В обеих группах суммируют значения X и Y и составляют два уравнения:

$$\sum Y_1 = n_1 A + B \sum X_1 \quad \text{и} \quad \sum Y_2 = n_2 A + B \sum X_2$$

Решая эти уравнения, получаем значения A и B .

Наиболее точным и объективным является вычисление коэффициентов методом наименьших квадратов. При использовании этого метода рассчитывают некоторые дополнительные функции X^2 и XY и суммируют соответствующие значения:

Y_1	X_1	X_1^2	$X_1 Y_1$
Y_2	X_2	X_2^2	$X_2 Y_2$
Y_3	X_3	X_3^2	$X_3 Y_3$
$\sum Y$	$\sum X$	$\sum X^2$	$\sum XY$

По полученным суммам рассчитывают коэффициенты:

$$A = \frac{\sum X^2 \sum Y - \sum X \sum XY}{n \sum X^2 - (\sum X)^2} \quad B = \frac{n \sum XY - \sum X \sum Y}{n \sum X^2 - (\sum X)^2}$$

где n — число измерений.

При проведении анализов приходится делать большое число разнообразных расчетов, поэтому приведем некоторые практические указания, касающиеся методики расчетов.

1. Все расчеты следует выполнять последовательными этапами, оформляя их, по возможности, в виде таблиц.

2. Особое внимание нужно уделять знакам при числах (положительные, отрицательные), правильному отделению запятых и необходимой точности вычисления.

3. Желательно, чтобы все расчеты проводились двумя-тремя вычислителями одновременно и независимо друг от друга.

4. При расчетах необходимо пользоваться таблицами, счетной линейкой, таблицей логарифмов, арифмометром.

5. Проверку вычислений следует вести так же, как и сами вычисления (по этапам), причем один вычислитель должен проверять работу другого.

6. При расчетах нельзя спешить. Внимательность и аккуратность избавят от дальнейшего отыскивания ошибок расчетов.

ЛИТЕРАТУРА

- Дюерфель К. Статистика в аналитической химии. Пер. с нем. под ред. И. С. Шаплыгина. М., «Мир», 1969. 247 с.
- Зайдель А. Н. Элементарные оценки ошибок измерений. М., «Наука», 1968. 97 с.
- Шиголов Б. М. Математическая обработка результатов наблюдений. М., «Наука», 1969. 344 с.
- Спиридонов В. П., Лопатин А. А. Математическая обработка физико-химических данных. М., Изд. МГУ, 1970. 221 с.
- Комри Л. Дж. Шестизначные математические таблицы Чемберса. Пер. с англ. под ред. К. А. Семендяева. М., «Наука», 1964. 574 с.
- Сегал Б. И., Семендяев К. А. Пятизначные математические таблицы. М., Изд. АН СССР, 1950. 464 с.
- Справочник химика. Т. 1, М., Госхимиздат. 1963.
- Рекомендации ЮПАК по представлению результатов химического анализа. ЖАХ, 1971, т. 26.

§ 1. ТЕОРИЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА

Метод анализа, основанный на переведении определяемого компонента в поглощающее свет соединение с последующим определением количества этого компонента путем измерения светопоглощения раствора полученного соединения, называется *фотометрическим*.

По окраске растворов окрашенных веществ можно определять концентрацию того или иного компонента или визуально, или при помощи фотоэлементов — приборов, превращающих световую энергию в электрическую. В соответствии с этим различают фотометрический визуальный метод анализа, называемый часто *колориметрическим*, и метод анализа с применением фотоэлементов — собственно фотометрический метод анализа. Фотометрический метод является объективным методом, поскольку результаты его не зависят от способностей наблюдателя, в отличие от результатов колориметрического — субъективного метода.

Фотометрический метод анализа — один из самых старых и распространенных методов физико-химического анализа. Его распространению способствовали сравнительная простота необходимого оборудования, особенно для визуальных методов, высокая чувствительность и возможность применения для определения почти всех элементов периодической системы и большого количества органических веществ. Открытие все новых и новых реагентов, образующих окрашенные соединения с неорганическими ионами и органическими веществами, делает в настоящее время применение этого метода почти неограниченным.

Фотометрический метод анализа может применяться для большого диапазона определяемых концентраций. Его используют как для определения основных компонентов различных сложных технических объектов с содержанием до 20—30% определяемого компонента, так и для определения микропримесей в этих объектах при содержании их до 10^{-3} — $10^{-4}\%$. Комбинирование фотометрических методов с некоторыми методами разделения — хроматографическим, экстракционным позволяет на 1—2 порядка повысить чувствительность определения, доведя его до 10^{-5} .

В некоторых случаях фотометрический метод может быть применен для одновременного определения в растворе нескольких ионов, хотя, как это будет показано ниже, его возможности ограничены.

Очень ценно использование фотометрических методов для решения многих теоретических вопросов аналитической и физической химии.

Физические основы возникновения окраски. Окраска соединения возникает в результате того, что часть световой энергии, проходящей через слой соединения или раствора, поглощается.

Как известно из теории строения вещества, в процессе образования молекул из атомов происходит перестройка атомных орбиталей и изменение энергетических уровней с образованием молекулярных орбиталей.

В зависимости от характера исходных атомных орбиталей молекулярные орбитали бывают σ - и π -типа. Связи, имеющие цилиндрическую симметрию относительно линии, соединяющей центры атомов, называются σ -связями. Связи, симметричные по отношению плоскости, проходящей через линию связи, называются π -связями. Молекулярные орбитали, не принимающие участие в образовании химической связи, называются несвязывающими n -орбиталями. На рис. II-1 приведены схемы образования молекулы АВ из атомов А и В с различного типа связями. Из каждой пары атомных орбиталей образуется пара молекулярных орбиталей. В одних случаях молекулярные орбитали располагаются преимущественно между ядрами, стягивая их.

Такие орбитали называются связывающими и именно им обязано возникновение химической связи. В других случаях они располагаются с наружной стороны ядер и увеличивают отталкивание между ними. Такие орбитали называются разрыхляющими и обозначаются σ^* и π^* .

В сложных молекулах при наличии большого числа атомов число орбиталей и соответственно энергетических уровней очень велико. На рис. II-2 приведена схема энергетических уровней иона хрома(III), иона фтора и комплексной частицы $(CrF_6)^{3-}$. В образовании общих орбиталей частицы принимают участие три электрона хрома и шесть электронных пар ионов фтора. В образующейся комплексной частице три электронные пары располагаются на π -орбиталях и три электронные пары располагаются на σ -орбиталях. Три электрона образуют три π -орбитали. В этой же частице существуют разрыхляющая π^* -орбиталь и две разрыхляющих σ^* -орбитали. Разрешенными являются переходы электронов с σ -, π - и n -орбиталей на разрыхляющие π^* - и σ^* -орбитали.

Как видно из рис. II-2, при образовании молекулы иона происходит перераспределение электронных плотностей и энергетических уровней атомов.

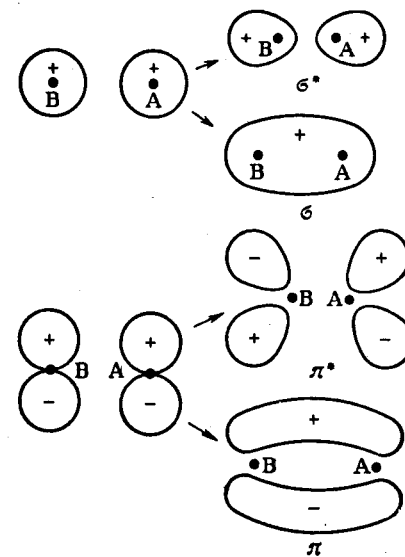


Рис. II-1. Схемы образования молекулярных орбиталей.

При поглощении энергии молекулой электроны способны переходить на более высокие энергетические уровни: со связывающих и несвязывающих орбиталей — на разрыхляющие. Каждый такой переход сопровождается поглощением кванта энергии определенного значения или кванта света определенной длины волны. Помимо затраты энергии на электронные переходы в молекулах она может расходоваться и на другие процессы. В полярных молекулах

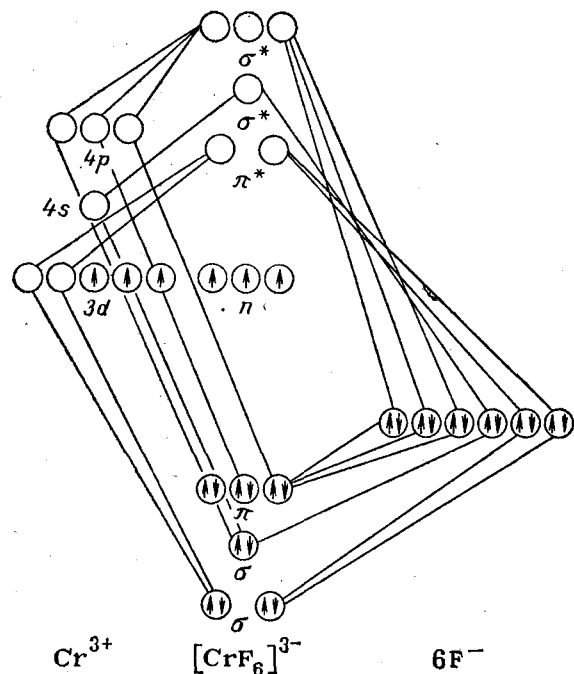


Рис. II-2. Изменение орбиталей в процессе образования комплексной частицы.

лучистая энергия может расходоваться на изменение скорости вращения молекулы. Это изменение также происходит при поглощении определенных квантов энергии и образует спектр вращательных переходов. Кроме вращательных переходов, которые присущи только полярным молекулам, для всех молекул характерны колебательные движения, изменение которых также связано с поглощением квантов энергии и образованием колебательных спектров.

Таким образом, в молекулах существует четыре вида спектральных переходов: электронный, вращательный, колебательный и колебательно-вращательный. Первый из них характерен и для атомов и будет детально рассматриваться в главе «Спектральный анализ». Возвращение электрона из возбужденного состояния (с более высокого энергетического уровня на основной) связано с выделением кванта энергии, примерно равного поглощенному, в виде люминесцентного излучения или же с переходом этой энергии в другие виды, например, тепловую или химическую, приводящую к возбуждению в молекуле колебательных движений или диссоциации молекул,

Электронный переход со связывающей σ -орбитали на разрыхляющую σ^* -орбиталь (см. рис. II-2) связан с большим поглощением энергии (большим значением кванта энергии). Спектральные линии этого перехода располагаются в области больших частот и малых длин волн. Например, в молекуле водорода этому переходу соответствует линия поглощения в далекой ультрафиолетовой области 110,9 нм.

Электронный переход со связывающей π -орбитали на разрыхляющую π^* -орбиталь обусловлен меньшим, но все же достаточно большим поглощением энергии. Спектральные линии, относящиеся к этому переходу, располагаются в области среднего ультрафиолета, например для нитрит-иона длина волны этой линии равна 210 нм.

Электронные переходы с несвязывающей орбитали на разрыхляющие σ^* - и π^* -орбитали обусловлены еще меньшим поглощением энергии, и поэтому линии этих переходов находятся в области ближнего ультрафиолета и даже в видимой области спектра. Например, для галогенов эти линии равны:

Галоген	Фтор	Хлор	Бром	Иод
Длина волны, нм	284,5	330,0	420,0	520,0

Для брома и иода линии поглощения находятся в видимой области спектра, и поэтому эти вещества окрашены.

Существуют и другие электронные переходы. Например, для гидрата $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ переход электрона со связывающей π -орбитали на разрыхляющую σ^* -орбиталь обусловлен поглощением сравнительно небольшого количества энергии, линия поглощения (493 нм) находится в видимой области спектра, и соединение имеет фиолетово-красную окраску. Для комплекса $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ эта линия 427 нм, а для аммиаката иридия она находится уже в области среднего ультрафиолета — 250 нм.

Для изменения вращательной и колебательной энергий молекул требуется значительно меньше энергии, чем для изменения электронной, поэтому линии поглощения находятся главным образом в инфракрасной области спектра и только небольшое число линий располагается в видимой части спектра. Например, для молекулы хлористого водорода длины волн вращательного спектра находятся в области от 50 до 500 мкм, т. е. в дальней инфракрасной области. Энергия колебательных движений в молекуле больше, чем вращательных. И потому для хлористого водорода длины волн, соответствующие колебательным движениям, располагаются в ближней и средней областях инфракрасного спектра от 1,2 до 3,5 мкм.

Специфическое поглощение молекул комплексов зависит как от свойств центрального атома, так и от природы лиганда (табл. II-1).

Способность химического соединения, неорганического иона и органической группировки поглощать лучистую энергию определенных длин волн используется в фотометрическом анализе.

Среди неорганических веществ сравнительно немного соединений, обладающих собственной окраской; это соединения марганца(VII), хрома(VI), меди(II) и некоторые другие. В ряде случаев окрашенные соединения образуются при взаимодействии неорганических реагентов, например, возникновение ярко-красной окраски при взаимодействии железа(III) с роданидом, никеля(II) с аммиаком и некоторые другие, однако и таких реакций сравнительно мало. Обычно для колориметрических определений неорганических ионов приходится использовать

многочисленные реакции их с органическими реактивами, сопровождающиеся образованием окрашенных соединений.

Таблица II-1. Полосы поглощения некоторых соединений

Соединение	Длина волны, нм	Частота, см ⁻¹
Медь		
аквакомплекс $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	800	12 600
аммиачный комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	560—630	16 000—18 000
комплекс с дитизоном		
$\text{Cu} \left[\begin{array}{c} \text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{S} \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_2$	430 508 620 436	23 200 19 800 16 020 22 950
комплекс с диэтилдитиокарбаматом		
$\text{Cu} \left[\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{C}=\text{S} \\ \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right]_2$		
Цинк и никель		
комплекс с дитизоном		
$\text{Me} \left[\begin{array}{c} \text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{S} \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_2$	538 (Zn) 665 (Ni)	18 600 (Zn) 15 050 (Ni)
Железо и кобальт		
комплекс с роданидом		
$[\text{Me}(\text{NCS})_4]^{2-}$	480 (Fe) 620 (Co)	20 800 (Fe) 16 020 (Co)

Следует отметить, что образование окрашенных в видимой области спектра соединений необходимо только для визуальных методов колориметрического анализа. При определении инструментальными методами могут быть использованы линии и полосы поглощения, лежащие как в ультрафиолетовой, так и в инфракрасных областях спектра.

В настоящее время почти для всех неорганических ионов имеются довольно большие наборы органических реактивов, взаимодействующих с образованием окрашенных соединений. В качестве примера в табл. II-2 приведены известные реакции на ванадий (IV).

Таблица II-2. Цветные реакции на V^{IV}

Реактив	Окраска	
	до реакции	после реакции
Родизонат Галлоцианин Карминовая кислота Эриохромцианин R	Желтая Розовая Розовая Розовая	Желто-зеленая Фиолетовая Красно-фиолетовая Ярко-фиолетовая

Цветные реакции с неорганическими ионами обеспечивает наличие в органических соединениях специфических группировок. Некоторые такие группировки и неорганические ионы, с которыми они реагируют, указаны ниже:

Группировка	Определяемые ионы
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	Fe ^{III} , Ti ^{IV} , Zr ^{IV}
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \equiv\text{C}-\text{As}-\text{OH} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	Sn ^{IV} , Zr ^{IV} , Hf ^{IV} , Ta ^{IV} , Ti ^{IV}
$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{CH}-\text{CH} \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{N}-\text{OH} \end{array}$	Cu ^{II} , Zn ^{II} , Cd ^{II} , Pb ^{II} , Fe ^{II} , Ni ^{II}
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{S}-\text{C}-\text{R} \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \text{HS} \quad \quad \quad \text{S} \end{array}$	Bi ^{III} , Sb ^{III}

На характер возникающей окраски оказывают большое влияние заместители в органических молекулах. Например, кобальт реагирует с оксимами, причем характер окраски зависит от природы заместителя:

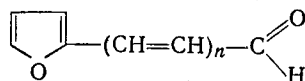
Реагент	Окраска
Формальдоксим $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	Фиолетовая
Ацетальдоксим $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	Сине-фиолетовая
Ацетональдоксим $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	Оранжевая

Влияние заместителей на длину волны поглощения соединения $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}$ можно проследить на приведенных ниже примерах:

Заместитель (X) . .	—H	—O—CH ₃	—N(CH ₃) ₂
Длина волны, нм . .	280	320	420

Такие же примеры можно привести и для линий в инфракрасной области спектра. На рис. II-3 приведены спектры бензола, моно-, ди- и триметилбензола. Все сдвиги в ряде случаев могут быть вычислены теоретически.

Характер окраски зависит также от длины цепи в органической молекуле. Ниже рассмотрена связь между длиной цепи фурилполиеновых альдегидов



и длиной волны полосы поглощения соответствующего соединения:

n	0	1	2	3	4	5	6
λ , нм	270	312	346	366	389	412	429

Характер окраски зависит также от ряда других факторов, о чем будет сказано ниже.

Таким образом, каждое вещество обладает способностью поглощать лучистую энергию в виде квантов энергии, соответствующих определенным длинам волн. Линии или полосы поглощения располагаются в ультрафиолетовой, видимой или инфракрасной областях спектра. Эти полосы и линии могут быть использованы для качественного и количественного фотометрического анализа.

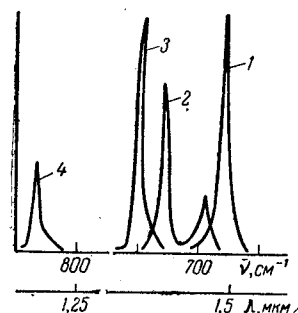


Рис. II-3. Спектры бензола и его метильных производных:

1—бензол; 2—монометилбензол; 3—диметилбензол; 4—триметилбензол.

Основной закон фотометрии. Если световой поток интенсивности I_0 падает на кювету, содержащую исследуемый раствор, то часть этого потока I_k отражается от стенок кюветы и поверхности раствора, часть его I_a поглощается молекулами вещества, содержащегося в растворе, и расходуется на изменение электронной, вращательной и колебательной энергии этих молекул, часть энергии I_r поглощается молекулами самого растворителя. Если в растворе присутствуют твердые частицы в виде мутей или взвесей, то часть световой энергии I_r отражается и от этих частиц и, наконец, часть энергии I_t проходит через кювету. На основании закона сохранения энергии можно написать уравнение

$$I_0 = I_k + I_a + I_r + I_t \quad (\text{II-1})$$

При анализе прозрачных растворов в уравнении (II-1) член I_r равен 0. При работе на протяжении всего исследования с од-

ним растворителем член I_r можно считать постоянным. Кроме того, растворители всегда подбирают так, чтобы они сами в исследуемой области спектра обладали минимальным поглощением, которым можно пренебречь. При использовании одной и той же кюветы значение отраженного светового потока I_k очень мало и им можно пренебречь. Поэтому приведенное выше уравнение (II-1) можно упростить:

$$I_0 = I_a + I_t \quad (\text{II-2})$$

Непосредственными измерениями можно определить интенсивность падающего светового потока (I_0) и прошедшего через анализируемый раствор (I_t). Значение I_a может быть найдено по разности между I_0 и I_t ; непосредственному же измерению эта величина не поддается.

На основании многочисленных экспериментов П. Бугером, а затем и И. Ламбертом был сформулирован закон, устанавливающий, что если вещество одинаковой толщины, при прочих равных условиях, всегда поглощает одну и ту же часть падающего на них светового потока. Если предположить, что при прохождении через слой данной толщины интенсивность светового потока уменьшается в два раза, можно построить графическую зависимость интенсивности светового потока от толщины слоя (рис. II-4). Математически эта зависимость выражается уравнением:

$$I_t = I_0 e^{-kb} \quad (\text{II-3})$$

где I_t — интенсивность светового потока после прохождения слоя;
 I_0 — интенсивность падающего светового потока;
 k — коэффициент поглощения, характеризующий поглощение света данным телом и зависящий от свойств данного тела;
 b — толщина слоя.

Из рассматриваемого закона вытекает:

1) отношение интенсивности светового потока, прошедшего через слой раствора, к интенсивности падающего светового потока не зависит от абсолютной интенсивности падающего светового потока;

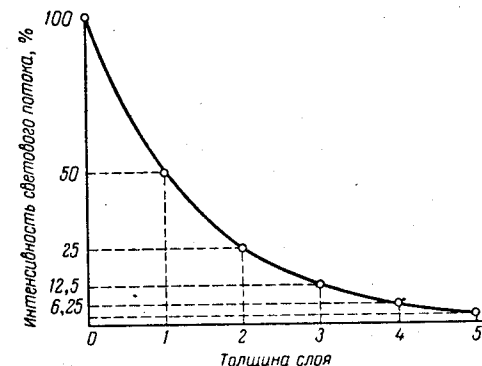


Рис. II-4. Кривая зависимости интенсивности прошедшего светового потока от толщины поглощающего слоя.

2) если толщина слоя раствора увеличивается в арифметической прогрессии, интенсивность светового потока, прошедшего через него, уменьшается в геометрической прогрессии.

Чтобы уяснить себе числовое значение коэффициента k , предположим, что интенсивность светового потока после прохождения через слой раствора уменьшилась в 10 раз, т. е.

$$\frac{I_t}{I_0} = \frac{1}{10}$$

Так как $\frac{1}{10} = 10^{-1}$, то $10^{-kb} = 10^{-1}$ и $kb = 1$, откуда

$$k = \frac{1}{b} \quad (\text{II-4})$$

Следовательно, коэффициент поглощения численно равен обратному значению толщины слоя раствора (обычно измеряемой в сантиметрах), ослабляющего интенсивность проходящего через него светового потока в 10 раз.

Таким образом, поглощающая способность любого раствора может быть вполне охарактеризована значением коэффициента k . Коэффициент поглощения k зависит лишь от природы растворенного вещества и длины волны падающего света. Следовательно, закон поглощения света Бугера — Ламберта справедлив только для монохроматического света, т. е. для света определенной длины волны.

Изучая поглощение света растворами, Бер установил, что коэффициент поглощения k пропорционален концентрации поглощающего вещества, т. е.:

$$k = \varepsilon C \quad (\text{II-5})$$

где C — концентрация вещества;
 ε — коэффициент, не зависящий от концентрации.

Закон Бера аналогичен закону Бугера — Ламберта. Закон Бугера — Ламберта рассматривает изменение поглощения светового потока раствором постоянной концентрации при изменении толщины поглощающего слоя, а закон Бера — изменение поглощения светового потока слоем постоянной толщины при изменении концентрации.

Объединяя формулы (II-3) и (II-5), получим уравнение основного закона фотометрии — закона Бугера — Ламберта — Бера:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon C b} \quad (\text{II-6})$$

Если концентрация C выражена в молях на литр, а толщина слоя b — в сантиметрах, то коэффициент ε называют *молярным коэффициентом поглощения*; он представляет собой постоянную величину, зависящую от длины волны падающего света, при-

роды растворенного вещества, температуры раствора, и соответствует светопоглощению молярного раствора анализируемого вещества.

Зависимость молярного коэффициента поглощения от природы поглощающего раствора очень сложна и может изменяться даже для одного и того же иона в широких пределах. Так, молярный коэффициент поглощения ε некоторых окрашенных соединений титана зависит от применяемого реагента и имеет следующие значения:

Реагент	Перекись водорода	Хромотроповая кислота	Пропилтриоксифлюороор
ε	500	5000	520 000

Чем больше значение ε , тем выше чувствительность фотометрического метода.

Поглощение растворами сильно зависит от длины волны поглощаемого света. Кривая зависимости коэффициента поглощения от длины волны на-

зывается спектрофотометрической кривой. Эта кривая охватывает не только область видимой части спектра, которая используется в визуальном фотометрическом анализе, но и ультрафиолетовую и инфракрасную части спектра. В качестве примера на рис. II-5 показана спектрофотометрическая кривая светопоглощения гидразона кротонового альдегида. Как видно, гидразон кротонового альдегида обладает двумя максимумами поглощения: первым при длине волны около 250 нм в области ультрафиолетовой и вторым — при 420 нм в фиолетовой области видимого спектра. Очевидно, что более точные фотометрические данные могут быть получены при длинах волн, которым соответствуют максимумы на спектрофотометрической кривой. Поэтому фотометрические исследования часто проводят, пользуясь монохроматическим светом — светом определенной длины волны.

Коэффициент поглощения и положение максимума на кривой поглощения зависят также от растворителя. Например, коэффициент поглощения часто применяемого для фотометрических определений дитизона и длина волны максимума в различных растворителях имеют следующие значения:

	Водный раствор щелочи	Хлороформ	Ацетон	Изоамиловый спирт
λ	470	605	615	580
ε	$2,2 \cdot 10^{+2}$	$4,0 \cdot 10^{+2}$	$3,26 \cdot 10^{+2}$	$1,45 \cdot 10^{+2}$

Кривая, выражающая графически основной закон фотометрии, имеет такой же вид, как и кривая, приведенная на рис. II-4. Различие заключается лишь в том, что поскольку в этом случае речь идет о растворах, по оси абсцисс должны быть нанесены концентрации, исследуемые при постоянной толщине слоя. Наклон кривой определяется поглощающими свойствами вещества, т. е. его коэффициентом поглощения.

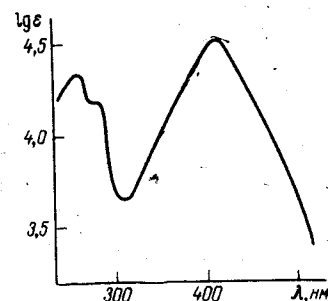


Рис. II-5. Спектрофотометрическая кривая поглощения гидразона кротонового альдегида.

Путем преобразования уравнения (II-6) можно вывести значение некоторых фотометрических величин, с которыми обычно приходится иметь дело.

Отношение интенсивности светового потока, прошедшего через раствор, I_t к интенсивности падающего светового потока I_0 в процентах называют пропусканием и обозначают буквой T :

$$T = \frac{I_t}{I_0} 100 \quad (\text{II-7})$$

Величина T , отнесенная к толщине слоя в 1 см, называется коэффициентом пропускания.

Логарифм отношения I_0/I_t называется оптической плотностью (D):

$$\lg \frac{I_0}{I_t} = D = \varepsilon C b \quad (\text{II-8})$$

Из этого уравнения следует, что оптическая плотность D прямо пропорциональна концентрации вещества в растворе. Зависимость между оптической плотностью и концентрацией может быть представлена графически. Если соблюдается закон Бугера — Ламберта — Бера, то получаем прямую линию, проходящую

через начало координат. Наклон ее зависит от толщины слоя и молярного коэффициента поглощения (рис. II-6, 1 и 2). Если по тем или другим обстоятельствам наблюдается отклонение от основного закона фотометрии, то зависимость выражается кривой. Например на рис. II-6 (кривая 3) до концентрации 3 мкг/мл наблюдается прямая пропорциональность оптической плотности от концентрации, а при более высоких концентрациях график криволинеен.

Объективные ошибки фотометрии. Источниками ошибок при фотометрировании могут быть отклонения от закона Бугера — Ламберта — Бера и особенности возникающей окраски.

1. Реакцию переведения определяемого иона в окрашенное соединение можно представить уравнением



где X — определяемый ион в большинстве случаев бесцветный или слабоокрашенный;

R — реагент, окрашенный иначе, чем соединение XR ;

XR — окрашенное соединение.

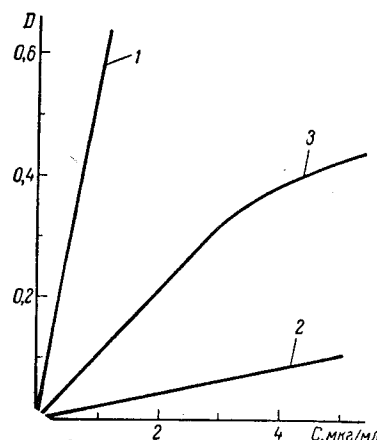


Рис. II-6. Зависимость оптической плотности растворов от их концентрации:

1 — дифенилкарбазидный комплекс хрома; 2 — роданидный комплекс молибдена; 3 — комплекс серебра с n -дизтил-аминобензилдиенроданидом.

Например, ион железа (III) слабожелтый, ион роданида бесцветный, а роданидный комплекс железа ярко-красный. Характер светопоглощения при образовании комплекса может сильно изменяться, примером такого изменения могут служить спектрофотометрические кривые, приведенные на рис. II-7.

Рассмотренная реакция обратима и константа диссоциации соединения XR выражается уравнением:

$$K = \frac{[X][R]}{[XR]} = C \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (\text{II-10})$$

где C — концентрация окрашенного соединения XR ;
 α — степень диссоциации соединения XR .

Интенсивность окраски раствора, зависящая от соотношения концентраций окрашенных и бесцветных частиц, изменяется с изменением общей концентрации раствора, так как при этом происходит одновременное изменение степени диссоциации. В результате при разбавлении или при концентрировании растворов наблюдаются отклонения от основного закона фотометрии.

Рассматривая константу диссоциации окрашенного комплекса при разных концентрациях, А. К. Бабко сделал вывод, что отклонения от закона Бугера — Ламберта — Бера могут быть вычислены следующим образом. Предположим, что до разбавления молярный коэффициент поглощения исследуемого раствора равен ε_1 . Если разбавить раствор в n раз и одновременно увеличить толщину слоя во столько же раз, то при подчинении закону Бугера — Ламберта — Бера молярный коэффициент поглощения останется неизменным. Если светопоглощение раствора не подчиняется этому закону, ε изменится и станет равным ε_n . При этом относительное изменение Δ молярного коэффициента поглощения выразится формулой

$$\Delta = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_n}{\varepsilon_n} \quad (\text{II-11})$$

и будет характеризовать степень отклонения от закона Бугера — Ламберта — Бера.

Величина Δ может быть связана со степенью диссоциации окрашенного комплекса уравнением: $\Delta = \alpha_n - \alpha_1$, здесь α_n — степень диссоциации после разбавления, а α_1 — то же до разбавления.

В большинстве случаев фотометрические определения проводят в присутствии избытка реактива, образующего окрашенное соединение. Рассматривая обратимый процесс образования окрашенного соединения, можно легко показать, что

$$\Delta = \frac{K}{pC} (n - 1) \quad (\text{II-12})$$

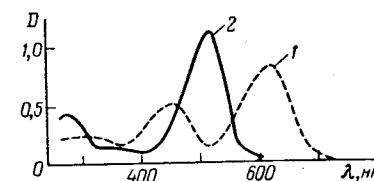


Рис. II-7. Спектрофотометрические кривые хлороформных растворов:

1 — дитизона; 2 — комплекса кадмия с дитизоном.

где K — константа диссоциации комплекса;
 p — избыток реагента;
 C — первоначальная концентрация определяемого иона;
 n — разбавление.

Основную роль в этой формуле играет член K/pC , так как величина n обычно практически составляет 2—3 единицы. Воспользовавшись этой формулой, можно легко определить необходимый избыток реагента p для того, чтобы при разбавлении в определенное число раз ошибка не превышала некоторого наперед заданного значения.

Например, определим избыток KNCS при комплексообразовании с Fe^{3+} ($K = 5 \cdot 10^{-3}$), необходимый для того, чтобы при двукратном разбавлении значение Δ не превышало 1%, если концентрация Fe^{3+} равна 10^{-2} моль/л. Воспользовавшись формулой (II-12), найдем:

$$0,01 = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{p \cdot 10^{-2}} (2-1), \text{ откуда } p = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{10^2 \cdot 10^{-2}} = 50$$

т. е. к раствору, содержащему Fe^{3+} , необходимо прилить равный объем 0,5 н. раствора KNCS.

Для более стойких комплексов значение p будет еще меньше.

2. Большинство окрашенных соединений чувствительно к концентрации ионов водорода. При изменении pH раствора происходит изменение молярного коэффициента поглощения, а очень часто изменение и кривой светопоглощения. В качестве примера на рис. II-8

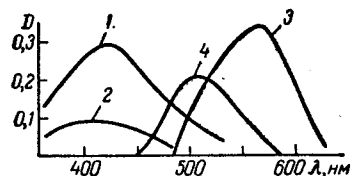


Рис. II-8. Изменение кривых светопоглощения комплексов галлия с морином (1 и 2) и метилтимоловым (3, 4) в зависимости от pH:

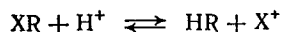
1 — pH=3,6; 2 — pH=4,6; 3 — pH=1,8;
 4 — pH=6.

В этом случае изменяется только оптическая плотность. Для комплекса галлия с метилтимоловым синим кривая 3 снята при pH=1,8, а кривая 4 при pH=6; здесь при изменении pH наблюдается изменение и положения максимума светопоглощения, и оптической плотности.

Концентрация ионов водорода оказывает различное влияние на комплексные соединения с разными анионами. В зависимости от природы аниона все комплексы можно разделить на две группы.

Комплексы с анионами сильных кислот. К ним относятся окрашенные комплексы с иодидами, роданидами и анионами других кислот. Эти комплексы устойчивы при малых значениях pH и гидролизуются с образованием осадков при увеличении pH. Таким образом, для этих комплексов условием устойчивости и применения основного закона фотометрии является высокая кислотность среды.

Комплексы с анионами слабых кислот. К ним относятся комплексы с большинством реагентов, применяемых в фотометрии: дитизном, алюминоном и др. Рассматривая реакцию разложения комплекса XR ионами водорода



и выражая константу равновесия этой реакции через константу нестойкости комплекса XR и константу диссоциации слабой кислоты HR, можно для условия разложения окрашенного комплекса наполовину $[X^+] = [XR]$ получить уравнение:

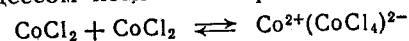
$$[H^+] = [HR] \frac{K_{HR}}{K_{XR}} \quad (II-13)$$

Это уравнение определяет условия разрушения таких комплексов кислотами. Например, при комплексообразовании с салициловой кислотой (для Su^{2+} $K_{компл} = 10^{-11}$, а для Fe^{3+} $K_{компл} = 10^{-16}$) согласно уравнению (II-13) комплекс с медью должен разлагаться при более высоком значении pH, чем комплекс с железом. И действительно, первый заметно разлагается при pH=4,5, а второй устойчив даже при pH=2. Из уравнения (II-13) можно сделать вывод о влиянии избытка комплексообразователя: чем больше последний, тем устойчивее комплекс и меньше pH, при котором наступает разложение. Например, указанный выше комплекс железа при двукратном избытке комплексообразователя начинает заметно разлагаться уже при pH=2,5, а при 100-кратном избытке разложение наступает только при pH=1,5. Значительное увеличение pH может привести к разложению комплекса с образованием гидроокиси соответствующего металла. Кроме этого, при сильном изменении pH может происходить изменение координационного числа и образование новых комплексов с другой окраской. Так, железо с салициловой кислотой при разных значениях pH образует различные комплексы:

pH	Формула комплекса	Окраска комплекса	Максимумы светопоглощения, нм
< 4	$[Fe(C_7H_4O_3)]^+$	Фиолетовая	530
4—9	$[Fe(C_7H_4O_3)_2]^-$	Красная	480
> 9	$[Fe(C_7H_4O_3)_3]^{3-}$	Желтая	430

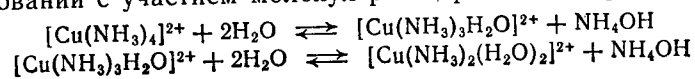
Зависимость устойчивости комплекса от pH удобно изображать графически. В большинстве случаев с увеличением pH оптическая плотность D сначала увеличивается (рис. II-9), что связано с упрочнением образующегося комплекса. В определенном интервале pH оптическая плотность становится постоянной и именно этот интервал представляет наибольший интерес для аналитического использования, так как тут не требуется строгого соблюдения pH. При дальнейшем увеличении pH оптическая плотность раствора снижается в результате разложения окрашенного комплекса и образования гидроокисей.

3. Очень часто отклонение от основного закона фотометрии вызывается процессом комплексообразования, например:



Раствор $CoCl_2$, синий при высокой концентрации, розовеет при разбавлении вследствие образования комплекса $Co(CoCl_4)$. Одновременно с этим происходит изменение ϵ .

Подобные же изменения могут происходить при комплексообразовании с участием молекул растворителя, например:



Все эти ионы имеют различные молярные коэффициенты поглощения. Поэтому с разбавлением раствора, содержащего ярко-синие $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -ионы, и по мере образования голубых ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ будет происходить изменение оптической плотности, связанное не только с изменением концентрации, но и с изменением молярных коэффициентов поглощения ϵ окрашенных ионов. Изменение оптической плотности может происходить также вследствие введения в раствор посторонних ионов. Например, раствор $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ при добавлении NaF обесцвечивается, так как происходит образование бесцветного комплекса $[\text{FeF}_6]^{3-}$.

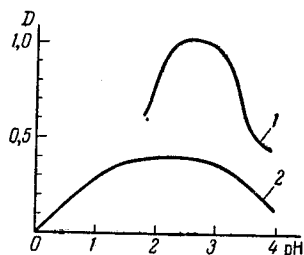


Рис. II-9. Зависимость оптической плотности от pH:
1 — алюминон-алюминиевый комплекс; 2 — кремнемолибденовая гетерополикслота.

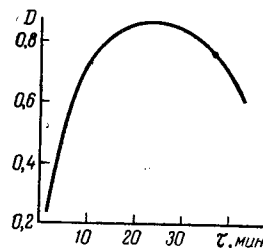


Рис. II-10. Изменение оптической плотности раствора окрашенного соединения во времени.

4. У большинства окрашенных соединений интенсивность окраски изменяется со временем. В общем случае вначале происходит постепенное возрастание оптической плотности, так как реакции образования окрашенных соединений идут во времени. Затем на определенный интервал времени окраска стабилизируется и именно этот период используется в фотометрическом анализе. Затем наступает явление «выцветания» окраски — уменьшение оптической плотности, связанное с действием кислорода воздуха, солнечного света и других факторов. Общий характер оптической плотности раствора окрашенного соединения во времени иллюстрируется рис. II-10. В некоторых случаях, например для купфероната ванадия, период созревания окраски очень мал и она стабильна в течение 30—40 мин. Окраска фосфомолибденового комплекса, наоборот, медленно созревает, в течение 40—60 мин, а затем очень долгое время остается стабильной. Поэтому всегда при фотометрических исследованиях необходимо предварительными опытами установить интервал времени стабильности исследуемого окрашенного соединения.

5. Интенсивность окраски, а следовательно, и поглощение зависят от температуры.

Поглощение некоторых соединений, например роданидного комплекса вольфрама, возрастает с повышением температуры, а для роданидного комплекса молибдена, соединения иода с крахмалом наблюдается обратная зависимость.

Следовательно, при фотометрировании необходимо соблюдать постоянную температуру; однако влияние температуры в большинстве случаев незначительно, и поэтому она должна поддерживаться постоянной в пределах $\pm 1-3^\circ\text{C}$. Различие зависимости поглощения от температуры используется в термоспектрофотометрическом методе анализа.

6. Отклонения от закона Бугера — Ламберта — Бера могут быть вызваны и посторонними веществами, присутствующими в растворе. Влияние посторонних веществ можно разделить на несколько типичных случаев.

Постороннее вещество окрашено. В этом случае на окраску исследуемого вещества накладывается окраска постороннего вещества. Если эта окраска постоянна, то калибровочный график не проходит через начало координат, но может быть использован для определения исследуемого вещества. Если окраска постороннего вещества не постоянная, то в этом случае иногда можно выбрать подходящую длину волны, которую постороннее вещество не поглощает, а исследуемое поглощает. Иногда такие растворы можно фотометрировать методами дифференциальной фотометрии. Наиболее радикальным методом подавления вредного влияния постороннего вещества является удаление его из раствора тем или другим путем (экстрагированием, окислением, осаждением и др.).

Постороннее вещество реагирует с реагентом. В этом случае образуется смешанная окраска исследуемого и постороннего вещества. Если концентрация постороннего вещества постоянна и окраска не очень интенсивна, то можно вести фотометрический анализ, но калибровочный график будет начинаться не от нуля. Как и в первом случае, можно использовать фотометрирование при подходящей длине волны. В некоторых случаях можно вести фотометрический анализ, измеряя вначале суммарную оптическую плотность, а затем тем или другим способом, разрушив одно из соединений, определить оптическую плотность оставшегося соединения, затем по разности можно найти концентрацию разрушенного соединения. Как и в первом случае, наиболее радикальным способом является удаление постороннего вещества.

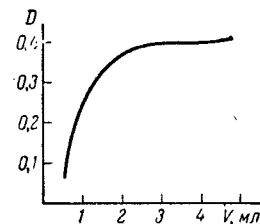


Рис. II-11. Зависимость оптической плотности раствора роданидного комплекса молибдена от объема прибавленного раствора роданида калия.

Постороннее вещество влияет на окраску. Это наиболее сложный случай, так как очень часто неизвестна природа такого влияния. Иногда это влияние связано с изменением ионной силы раствора или с образованием смешанных комплексов неизвестного и сложного состава. Наиболее радикальным выходом в данном случае является удаление мешающего вещества.

7. Образование окрашенного соединения и интенсивность его окраски очень часто зависят от таких условий, как количество прибавляемого реактива, порядок добавления, концентрация реагента и др.

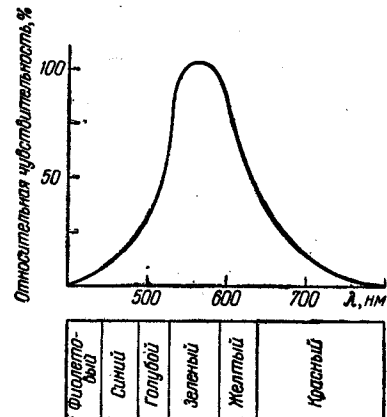


Рис. II-12. Кривая изменения чувствительности человеческого глаза к свету разной длины волны.

возможно неучитываемое отклонение от основного закона фотометрии.

Субъективные ошибки при колориметрировании. При визуальном колориметрировании могут быть ошибки, связанные с недостатками зрения наблюдателя. Даже нормально развитое зрение человека неодинаково чувствительно к различным цветам. На рис. II-12 приведена кривая изменения чувствительности человеческого глаза к свету разной длины волны. За 100% условно принята чувствительность к зеленой линии спектра $\lambda = 553$ нм. Как видно, глаз наиболее чувствителен к лучам желтого и зеленого цвета.

Длительное наблюдение окрасок, сравнение их между собой вызывает ослабление чувствительности глаза, и при этом возникают ошибки колориметрирования. Для того чтобы возможно меньше утомлялись глаза наблюдателя, рекомендуется принимать ряд предосторожностей:

1) периоды наблюдения окрасок должны быть возможно более кратковременными и чередоваться с отдыхом глаз;

- 2) наблюдения следует вести в затемненной комнате;
- 3) при длительной работе рекомендуется периодически промывать глаза водой.

Визуальные методы колориметрии являются субъективными методами, т. е. они зависят от чувствительности человеческого глаза. Эти методы очень утомительны при массовой работе; пользуясь ими, нельзя автоматизировать анализ.

Фотоэффект

В основе фотоэлектрического метода анализа лежит явление фотоэлектрического эффекта (фотоэффекта).

Фотоэффектом называется явление отрыва электронов от атомов веществ под действием светового потока. Если электроны отрываются от поверхности тела, то фотоэффект называется *внешним*. Если же электроны отрываются от внутренних атомов тела, то фотоэффект называется *внутренним*, или *объемным*.

Прибор, в котором световая энергия преобразуется в электрическую, называется фотоэлементом. Фототок (i) при определенных условиях, которые соблюдаются при фотометрическом анализе, пропорционален интенсивности светового потока (I):

$$i = KI \quad (\text{II-14})$$

По принципу устройства фотоэлементы делятся на:

- 1) фотоэлементы с внешним фотоэффектом;
- 2) фотоэлементы с внутренним фотоэффектом;
- 3) фотоэлементы с запирающим слоем.

Каждый фотоэлемент характеризуется:

- 1) *спектральной характеристикой*, представляющей собой кривую зависимости силы фототока от длины волны света, падающего на фотоэлемент. Максимальная длина волны, при увеличении которой фотоэлемент перестает реагировать на освещение, называется *порогом фотоэффекта*, или его *красной границей*;
- 2) *чувствительностью*, которая выражается силой тока в микроамперах (10^{-6} А), возникающей в фотоэлементе при падении на него светового потока в 1 люмен.

Фотоэлемент с внешним фотоэффектом. Катод и анод фотоэлементов помещают в стеклянную колбу, из которой выкачан воздух. Если к электродам приложена достаточная разность потенциалов (100—200 В), то при освещении в цепи возникает ток, сила которого пропорциональна силе светового потока.

Для повышения чувствительности фотоэлементы наполняют каким-либо инертным газом. При этом спектральная характеристика фотоэлементов не изменяется, а чувствительность их повышается от 20 мкА/лм до 500 мкА/лм.

Основным недостатком фотоэлемента с внешним фотоэффектом является необходимость наложения определенной разности

потенциалов между анодом и катодом, а также хрупкость этих приборов.

Основное достоинство фотоэлементов с внешним фотоэффектом в том, что у них сила фототока пропорциональна интенсивности светового потока на сравнительно большом интервале интенсивности светового потока и они не имеют *инерционного эффекта*, т. е. быстро реагируют на изменение света.

После длительной работы у фотоэлементов замечается явление *усталости*, выражаемое в уменьшении силы фототока при той же интенсивности светового потока.

Фотоэлементы с внутренним фотоэффектом, или фотосопро-

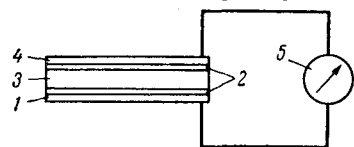


Рис. II-13. Схема вентильного фотоэлемента:

1 — металлическая подложка; 2 — запирающий слой; 3 — полупроводник; 4 — полупрозрачный слой металла; 5 — гальванометр.

ним фотоэффектом обладают значительной инерцией и большим температурным коэффициентом. Вследствие этих недостатков фотосопроствления не получили широкого применения в фотоколориметрии.

Фотоэлементы с запирающим слоем (рис. II-13). Эти приборы основаны на использовании так называемого «вентильного» фотоэффекта.

Сущность «вентильного» фотоэффекта заключается в следующем. Вероятность вырывания электронов из полупроводника больше, чем из проводника, особенно такого, как золото и платина. На границе соприкосновения полупроводника с металлом образуется тонкий слой, обладающий односторонней проводимостью, так называемый «*вентильный*» или «*запирающий*» слой. Этот слой свободно пропускает электроны от полупроводника к металлу, но через него не проходят электроны в обратном направлении. В результате этого на границе полупроводника с проводником — металлом возникает некоторая разность потенциалов и во внешней цепи возникает электрический ток, обнаруживаемый гальванометром, включенным последовательно с фотоэлементом. Если наружный слой металла прозрачен для света, а через слой полупроводника свет не проходит, то фотоэффект возникает на запирающем слое между полупроводником и наружным слоем металла. Такой фотоэлемент называется *фронт-*

некоторых полупроводников под влиянием света. В качестве полупроводников применяют обычно селен или сульфид таллия.

Для фотоэлементов с внутренним фотоэффектом общая сила фототока не пропорциональна интенсивности светового потока; их спектральная характеристика сильно сдвинута в инфракрасную область спектра. Фотоэлементы с внутрен-

вым. Если полупроводниковый слой тонкий и прозрачен для света, а наружный металлический слой только частично закрывает поверхность полупроводника, то свет проходит через полупроводник и фотоэффект возникает на внутренней границе полупроводника и подложки. Такой фотоэлемент называется *тыловым*.

Фотоэлементы с запирающим слоем не требуют наложения дополнительного напряжения.

При фотоколориметрировании должен быть выбран такой фотоэлемент, у которого максимум спектральной чувствительности находится в области лучей, задерживаемых раствором (в области максимума на его спектре). Все остальные лучи, не задерживаемые раствором и попадающие на фотоэлемент, искажают его работу. Для того чтобы из светового потока выделить лучи с определенной областью длин волн, применяют различные светофильтры. Следовательно, для получения наилучших результатов при фотоколориметрировании спектральные характеристики применяемого фотоэлемента и светофильтра должны быть согласованы со спектральной характеристикой исследуемого раствора. Спектральная характеристика фотоэлемента по максимуму должна совпадать с максимумом на спектре исследуемого раствора, а спектральная характеристика светофильтра в этой области должна проходить через минимум, т. е. поглощение лучей должно быть минимальным (рис. II-14).

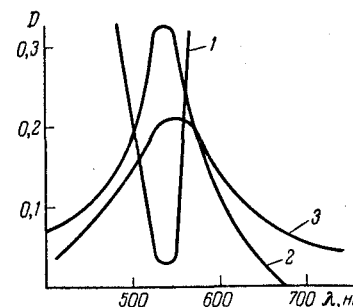


Рис. II-14. Спектральные характеристики светофильтра (1), фотоэлемента (2) и исследуемого раствора (3).

Спектрофотометрический анализ

Использование спектрофотометров — приборов, в которых можно определять поглощения света при разных длинах волн, значительно расширяет возможности фотометрического анализа.

Если вещества обладают разными спектрофотометрическими характеристиками или максимумами поглощения при разных длинах волн, то возникает возможность совместного определения их в растворе.

Если окраска раствора подчиняется закону Бера и поглощение света является аддитивной функцией концентрации обоих компонентов, то молярный коэффициент поглощения ϵ этой смеси при данной длине волны равен

$$\epsilon = \epsilon_A C_A + \epsilon_B C_B$$

где ϵ_A и ϵ_B — молярные коэффициенты поглощения растворов компонентов А и В;

C_A и C_B — концентрации этих компонентов, моль/л.

Проводя измерения при двух различных длинах волн, чаще всего при таких, для которых каждый из компонентов обладает максимумом поглощения, можем получить систему уравнений:

$$\text{Для } \lambda_1 \quad \epsilon' = \epsilon_A C_A + \epsilon_B' C_B; \text{ для } \lambda_2 \quad \epsilon'' = \epsilon_A'' C_A + \epsilon_B'' C_B$$

Значения молярных коэффициентов поглощения первого компонента ϵ_A' , ϵ_A'' и второго компонента ϵ_B' , ϵ_B'' при выбранных длинах волн находят по таблицам или определяют предварительно экспериментальным путем. Коэффициенты поглощения растворов ϵ' и ϵ'' при тех же длинах волн определяют экспериментально. Решая указанную систему уравнений с двумя неизвестными C_A и C_B , вычисляют концентрацию обоих компонентов смеси. Если подобные измерения проводить при трех длинах волн, можно определить концентрацию трех компонентов в смеси.

Методы фотометрического анализа

Определение концентрации окрашенного вещества фотометрическим методом практически сводится к определению интенсивности светового потока до и после поглощающего раствора (соответственно I_0 и I_t). Методы визуальной колориметрии в данном

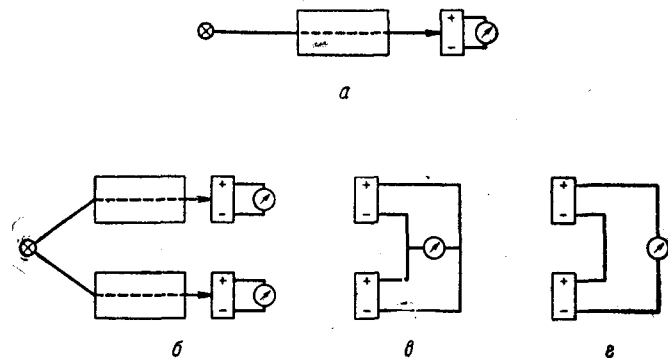


Рис. II-15. Схемы регистрации фототоков:

а — для однолучевой фотометрии; б — включение с двумя гальванометрами; в — включение по схеме компенсации фототоков; г — включение по схеме компенсации фотопотенциалов.

случае не применимы. Абсолютное определение интенсивности этих световых потоков возможно только при помощи фотоэлементов.

При определении по абсолютной интенсивности светового потока источник света, кювета с исследуемым раствором и приемник света располагаются на одной прямой (рис. II-15). Это так называемый метод *однолучевой фотометрии*.

Условия определения концентрации вещества этим методом также описываются законом Бугера — Ламберта — Бера:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\epsilon b C}$$

Поскольку фототок пропорционален интенсивности падающего света, то

$$\lg I_0 - \lg I_t = \lg i_0 - \lg i_t = \epsilon b C$$

и

$$C = \frac{\lg i_0 - \lg i_t}{\epsilon b} \quad (\text{II-15})$$

где i_0 — фототок, пропорциональный интенсивности света I_0 ;
 i_t — фототок, пропорциональный интенсивности света I_t .

Зная толщину слоя b , молярный коэффициент поглощения ϵ и измерив фототоки i_0 и i_t , легко рассчитать концентрацию анализируемого раствора. Если молярный коэффициент неизвестен, то в этом случае определяют i_t при постоянном i_0 для ряда растворов различной концентрации и строят график зависимости между i_t — C (рис. II-16, а) или между $(\lg i_0 - \lg i_t)$ — C (рис. II-16, б).

Метод однолучевой фотометрии очень прост, но требует постоянства начального светового потока. В фотометрическом анализе однолучевая фотометрия используется в *методе пропорциональных отклонений* и в *методе равных отклонений*.

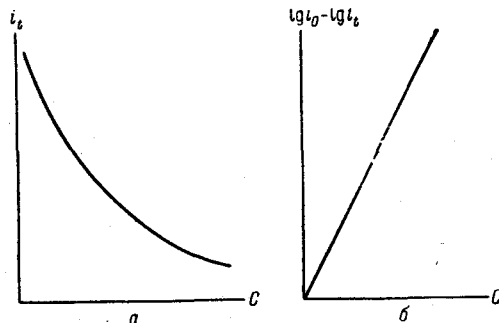


Рис. II-16. Типы калибровочных графиков для фотометрического анализа.

При измерении по *методу сравнения интенсивностей* световой поток от источника света пропускают через две параллельные кюветы, содержащие сравниваемые растворы; лучи, прошедшие через кюветы, попадают на самостоятельные приемники света. Это так называемый метод *двулучевой фотометрии*. Сравнение интенсивности световых потоков можно проводить и визуально, человеческий глаз способен улавливать разницу в интенсивностях окрасок в пределах 10—15%.

Принцип работы по методу сравнения интенсивностей описывается следующими уравнениями:

$$I_t' = I_0 \cdot 10^{-\epsilon b C_1} \quad \text{и} \quad \lg i_0 - \lg i_t' = \epsilon b C_1$$

$$I_t'' = I_0 \cdot 10^{-\epsilon b C_2} \quad \text{и} \quad \lg i_0 - \lg i_t'' = \epsilon b C_2$$

Если концентрация одного из растворов известна (стандартный раствор $C_{ст}$), то можно составить уравнение

$$\lg i_x - \lg i_{ст} = \epsilon b (C_x - C_{ст}) \quad (II-16)$$

Зная толщину слоя b , молярный коэффициент поглощения ϵ и измерив фототоки $i_{ст}$ и i_x , рассчитывают концентрацию анализируемого раствора C_x . Как и в первом случае, если значение ϵ неизвестно, строят калибровочный график для различных значений C_x при постоянном $C_{ст}$. Этот график сходен с изображенным на рис. II-16, б, но начинается не от нуля, а от точки, соответствующей $C_{ст}$.

Способ сравнения интенсивностей двух световых потоков используется в *дифференциальном методе* фотометрирования. При этом фототоки от отдельных фотоэлементов могут измеряться различными гальванометрами (см. рис. II-15), но гальванометры должны быть одинаковы по своим характеристикам. Можно вести измерения компенсационным методом при помощи одного гальванометра, включенного в общую цепь обоих фотоэлементов. Гальванометр в этом случае показывает разность фототоков — компенсация по току (см. рис. II-15, в) или разность возникающих в фотоэлементах потенциалов — компенсация по напряжению (см. рис. II-15, г). В обоих случаях концентрация определяемого вещества может быть найдена по заранее составленным калибровочным графикам.

В визуальной колориметрии метод, в котором способ сравнения интенсивности окрасок двух растворов, называется *методом стандартных серий*.

Сравнение интенсивностей световых потоков в ряде случаев бывает очень затруднительным. Значительно легче осуществляется способ уравнивания интенсивностей световых потоков до достижения оптических равновесий. Особенно широко этот способ применяется в методе визуальной колориметрии.

Как следует из закона Бугера — Ламберта — Бера, уравнивание световых потоков можно осуществлять изменением толщины поглощающего слоя. Поскольку

$$I'_t = I_0 \cdot 10^{-\epsilon b_1 C_1} \quad \text{и} \quad I''_t = I_0 \cdot 10^{-\epsilon b_2 C_2}$$

то в момент оптического равновесия

$$I'_t = I''_t \quad \text{и} \quad \epsilon b C_1 = \epsilon b C_2$$

отсюда:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{b_2}{b_1}$$

Следовательно, если одна из концентраций известна (стандартный раствор — $C_{ст}$), получаем

$$C_x = \frac{C_{ст} b_{ст}}{b_x} \quad (II-17)$$

В визуальной колориметрии метод, в котором используется способ уравнивания окрасок путем изменения толщины слоев, называется *методом уравнивания по раствору*. В фотометрии этот метод уравнивания не используется.

Уравнивание интенсивностей световых потоков может быть также осуществлено ослаблением световых потоков при помощи различных диафрагм. Для этого на пути одного из световых потоков устанавливается диафрагма и при помощи ее изменяется площадь светового потока. В данном случае можно считать, что интенсивность светового потока пропорциональна площади его сечения:

$$I = KS$$

Отсюда:

$$\begin{aligned} I_1 &= KS_1; & I_1 &= I_0 \cdot 10^{-\epsilon b C_1} \\ I_2 &= KS_2; & I_2 &= I_0 \cdot 10^{-\epsilon b C_2} \\ \frac{S_1}{S_2} &= \frac{10^{-C_1}}{10^{-C_2}} \end{aligned} \quad (II-18)$$

Между площадями щелей диафрагм и концентрациями существует сложная степенная зависимость, поэтому зависимость между отсчетом по шкале диафрагмы и концентрацией имеет логарифмический характер. В современных фотометрических приборах для упрощения расчетов шкала диафрагм обычно не равномерная, а логарифмическая. Однако во всех случаях отсчет по шкале диафрагмы будет функцией концентрации.

В визуальной колориметрии метод, в котором используется уравнивание световых потоков, называется *методом уравнивания по световому потоку*, в однолучевой фотометрии — *методом равных отклонений*, а в двухлучевой фотометрии — *нулевым методом*.

Сводка всех методов как визуального, так и фотометрического анализа приведена в табл. II-3.

Таблица II-3. Методы фотометрического анализа

Способы оценки интенсивности светового потока	Визуальная колориметрия	Объективная фотометрия	
		однолучевая	двухлучевая
Сравнение интенсивности	Метод стандартных серий	Метод пропорциональных отклонений	Дифференциальный метод
Уравнивание интенсивностей	Метод уравнивания	Метод равных отклонений	Нулевой метод
	по раствору по световому потоку		

Некоторые из указанных методов применимы и при несоблюдении закона Бугера — Ламберта — Бера, например метод стандартных серий. Для применения расчетных методов в большинстве случаев необходимо соблюдение этого закона, а при использовании методов калибровочных графиков часто допускаются небольшие отклонения от этого закона.

Для всех описанных методов неизвестную концентрацию можно установить:

- 1) на основании построения калибровочных графиков;
- 2) сравнением со стандартным раствором;
- 3) добавкой стандартного раствора.

В первом случае определяют для ряда растворов известных концентраций оптическую плотность (отсчет по диафрагме или показание гальванометра) и по этим данным строят калибровочный график. Измерив соответствующий показатель для исследуемого раствора, находят его концентрацию по калибровочному графику.

Во втором случае сравнивают оптическую плотность или другой показатель для исследуемого и стандартного раствора. Если в данном интервале концентраций соблюдается закон Бугера — Ламберта — Бера, то

$$D_x = \epsilon b C_x \quad \text{и} \quad D_{\text{ст}} = \epsilon b C_{\text{ст}}$$

откуда:

$$C_x = \frac{D_x C_{\text{ст}}}{D_{\text{ст}}}$$

В третьем случае измеряют, как и во втором, оптическую плотность, а затем добавляют к аналитическому раствору определенный объем стандартного раствора. Если для данного интервала концентраций соблюдается закон Бугера — Ламберта — Бера, то

$$C_x = \frac{D_x C_{\text{ст}}}{(D_1 - D_x) \frac{V}{W} + D_1}$$

где C_x — концентрация анализируемого раствора;
 D_x — оптическая плотность анализируемого раствора;
 $C_{\text{ст}}$ — концентрация стандартного раствора;
 D_1 — оптическая плотность после добавки стандартного раствора;
 V — объем анализируемого раствора;
 W — объем добавленного стандартного раствора.

Прямые методы

Способы определения неизвестной концентрации производятся разными методами сравнения интенсивностей.

Метод стандартных серий. При колориметрировании по методу стандартных серий исследуемый раствор в слое определенной толщины сравнивают с набором стандартных растворов такой же толщины слоя, отличающихся друг от друга интенсив-

ностью окраски примерно на 10—15%. Неизвестная концентрация равна концентрации стандартного раствора, окраска которого совпадает с окраской исследуемого раствора или находится между двумя ближайшими: более слабо и более сильно окрашенными.

Пределы концентраций, определяемые по этому методу, зависят от способности наблюдателя улавливать разницу в интенсивностях окрасок соседних растворов. Вполне понятно, что для применения метода стандартных серий необходимым условием является постоянство окрасок стандартных растворов.

При использовании метода стандартных серий не требуется соблюдения основного закона фотометрии, определение может быть проведено очень быстро, без применения сложной аппаратуры.

Недостаток метода в его малой точности, пользуясь стандартной серией, можно получить только приблизительные значения концентрации — в пределах двух соседних стандартных растворов. Этот метод может быть применен для растворов, окраска которых достаточно устойчива во времени.

Иногда применяют наборы окрашенных стекол, соответствующих различным интенсивностям окрасок, т. е. различным концентрациям растворов. В большинстве случаев почти ежедневно приходится готовить свежие стандарты. В этом методе способы калибровочного графика и добавок неприменимы.

Способ пропорциональных отклонений. Пучок света непосредственно от источника или пропущенный через кювету, заполненную только растворителем (фоном, на котором получают окрашенное соединение), направляют на фотоэлемент и измеряют силу возникающего фототока i_0 . Затем на пути светового потока устанавливают ту же кювету, заполненную анализируемым окрашенным раствором, и измеряют силу возникающего фототока i_x . Если, как это указывалось выше, между интенсивностью светового потока и силой фототока существует прямая пропорциональность (в фотоколориметрии используют именно такие фототоки), то

$$I_0 = i_0$$

Воспользовавшись уравнением, выведенным выше [см. уравнения (II-5) и (II-6)] при постоянной толщине слоя и постоянном коэффициенте молярного поглощения, получаем:

$$i_x = i_0 10^{-k C_x} \quad \text{или} \quad D_x = \lg i_0 - \lg i_x = k C_x$$

Калибровочные кривые при работе по этому способу могут быть построены в виде зависимости концентрации от силы фототока или от оптической плотности.

Использование калибровочных графиков в координатах сила фототока — концентрация (рис. II-17) удобно потому, что непосредственно по отсчету гальванометра можно установить содержание того или иного вещества. Недостатком этого способа является слишком большая крутизна кривой, поэтому определение очень часто оказывается неточным.

Для построения калибровочного графика зависимости концентрации от оптической плотности вычисляют оптическую плотность по разности логарифмов фототоков:

$$D = \lg i_0 - \lg i_t$$

Прямая пропорциональность оптической плотности от концентрации сохраняется только в пределах применимости закона

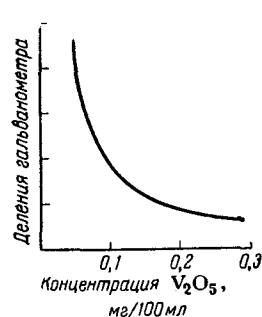


Рис. II-17. Калибровочный график для фотоколориметрического определения ванадия.

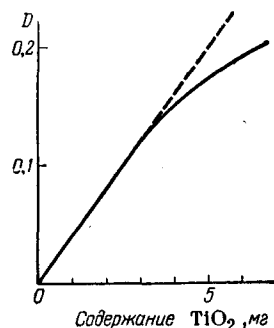


Рис. II-18. Калибровочная кривая для фотометрического определения титана.

Бугера — Ламберта — Бера. При больших концентрациях наблюдается отклонение от прямой пропорциональности.

На калибровочном графике для фотометрического определения титана (в виде TiO_2) (рис. II-18) пунктиром проведена линия прямой пропорциональности, при больших концентрациях калибровочная кривая отклоняется от линии, соответствующей прямой пропорциональности.

Однако небольшое отклонение от прямой пропорциональности не мешает определению высоких концентраций. Метод построения калибровочных графиков дает возможность довольно точно находить содержание определяемого вещества, но требует некоторых вычислений.

Точность и чувствительность способа определяются свойствами фотоэлемента и чувствительностью гальванометра. Многие исследователи для увеличения чувствительности пользуются зеркальными гальванометрами или специальными усилителями фототоков. Способ пропорциональных отклонений требует боль-

шой стабильности начального светового потока. В этом методе концентрация может быть определена также путем сравнения со стандартом или добавкой его.

Дифференциальный способ. В этом способе однородный световой поток падает на два фотоэлемента (см. рис. II-15, в, г). При одинаковой характеристике фотоэлементов, что является обязательным условием применения данного метода, фототоки, направленные друг против друга, будут взаимно компенсироваться — стрелка гальванометра отклоняться не будет. Если на пути одного из световых потоков поставить определяемый раствор, поглощающий часть света, компенсация нарушится и стрелка гальванометра отклонится на величину, пропорциональную концентрации определяемого раствора. При дифференциальном способе, как и при способе пропорциональных отклонений, фотоэлемент выполняет роль измерительного прибора и к нему должны быть предъявлены высокие требования. Это условие касается также и применяемого гальванометра. Постоянство интенсивности светового потока, играющее существенную роль в способе пропорциональных отклонений, в дифференциальном способе не имеет решающего значения, так как колебания светового потока одинаково влияют на оба фотоэлемента, не нарушая компенсации фототоков.

Метод уравнивания. В визуальной колориметрии этот метод называется *методом уравнивания* [см. уравнение (II-17)].

Очевидно, что метод уравнивания может быть применен только для анализа растворов, подчиняющихся основному закону фотометрии, т. е. для растворов таких веществ, у которых коэффициент поглощения не зависит от концентрации, или, другими словами, зависимость поглощения от концентрации прямолинейная.

Уравнивание окрасок (уравнивание по раствору) проводится в специальных аппаратах — *колориметрах*.

Кроме уравнивания по раствору в визуальной колориметрии уравнивание может быть осуществлено и по *световому потоку*. В этом случае на пути более интенсивного светового потока ставится диафрагма и при помощи ее более сильный световой поток ослабляется до уравнивания с более слабым. В этом случае, как рассматривалось выше, отсчет по шкале диафрагмы является функцией концентрации.

Метод уравнивания — наиболее точный метод колориметрирования, но он требует обязательного подчинения оптических свойств растворов основному закону фотометрии.

Способ равных отклонений. При использовании этого способа кювету с анализируемым раствором устанавливают перед фотоэлементом и измеряют фототок. Затем убирают кювету и при помощи оптического клина или специальной

диафрагмы, помещаемых перед фотоэлементом, ослабляют световой поток до тех пор, пока фототок не достигнет ранее измеренного значения. По показаниям шкалы клина или диафрагмы определяют оптическую плотность анализируемого раствора и по калибровочному графику находят его концентрацию.

По своей чувствительности способ равных отклонений равноценен способу пропорциональных отклонений, но так как для измерения оптической плотности в способе равных отклонений применяют один и тот же фотоэлемент; к фотоэлементу предъявляются пониженные требования в отношении стабильности. Однако способ этот требует большой стабильности начального светового потока.

Нулевой способ. В этом способе, как и в дифференциальном, световой поток равной интенсивности падает на два фотоэлемента. Фототоки взаимно компенсируются (см. рис. II-15, в, г) и стрелка гальванометра, включенного в цепь, не отклоняется. При нарушении компенсации, вследствие прохождения света через кювету с анализируемым раствором, нулевое положение стрелки гальванометра восстанавливается введением калиброванного приспособления для ослабления света во втором световом потоке. Этот способ принадлежит к числу наиболее точных. Его точность связана с точностью отсчетов по компенсирующему прибору. Так как фотоэлементы тут выполняют только роль индикаторов оптического равновесия, то единственное требование, предъявляемое к ним, сводится к идентичности характеристик обоих фотоэлементов.

Косвенные методы

В прямых методах фотометрического анализа окраска раствора служит средством для определения его концентрации. В косвенных методах фотометрического анализа окраска используется в качестве индикатора, указывающего на окончание титрования.

Метод колориметрического титрования или дублирования. Определенный объем анализируемого окрашенного раствора известной концентрации сравнивают с таким же объемом воды, к которой добавляют смесь стандартного раствора с реагентами. Добавление раствора из бюретки — титрование, ведут до уравнивания окрасок исследуемого и титруемого растворов.

Для сохранения равенства объемов в процессе титрования к анализируемому раствору добавляют столько же воды, сколько израсходовано стандартного раствора на титрование. Если количество израсходованного стандартного раствора не превышает 2—3% общего объема, то уравнивание объемов можно не про-

водить. В некоторых случаях, для того чтобы создать полностью одинаковые условия определения в одном и другом растворе, к титруемой воде добавляют все те посторонние вещества, которые содержатся в анализируемом растворе. Иногда в бюретку помещают стандартный раствор анализируемого вещества определенной концентрации, а к воде добавляют реагент, дающий с определяемым ионом окрашенное соединение.

Обозначим объем исследуемого раствора через V , объем стандартного раствора, добавленный до уравнивания окраски через W , титр стандартного раствора через T . В этом случае концентрацию неизвестного раствора C_x определяют по формуле:

$$C_x = \frac{WT}{V} \quad (\text{II-19})$$

В этом методе могут быть применены лишь те цветные реакции, при которых окраска возникает сразу при добавлении исследуемого вещества и образование ее не связано с дополнительными химическими процессами, например образование красной окраски при взаимодействии железа (III) с роданидом. Колориметрические определения, связанные с достаточно сложными химическими реакциями, как, например, определение кремния в виде комплекса с молибдатом аммония, не могут быть выполнены этим методом.

Пределы концентраций, для определения которых может быть применен этот метод, достаточно широки и определяются способностью глаза улавливать различия в интенсивности окрасок.

При колориметрическом титровании: 1) не требуется соблюдения основного закона фотометрии; 2) определение может быть проведено быстро.

Метод фотоэлектрического титрования или дублирования. В качестве индикатора, указывающего окончание реакции, в этом методе используется фотоэлемент. Метод титрования применяют в тех случаях, когда после точки эквивалентности возникает окраска, интенсивность которой пропорциональна количеству прибавленного рабочего раствора, например при титровании FeSO_4 перманганатом калия.

Во время титрования строят калибровочный график, откладывая по одной оси оптическую плотность, а по другой — объем израсходованного рабочего раствора в миллилитрах, до наступления точки эквивалентности поглощение будет оставаться неизменным. За точкой эквивалентности поглощение будет увеличиваться пропорционально избытку рабочего раствора. Соединяя нанесенные точки, получаем две прямые, на пересечении которых лежит точка эквивалентности (рис. II-19).

Определение точки эквивалентности при титровании фотоэлектрическим путем значительно точнее, чем определение колориметрическим методом. Особенно удобен этот способ в случае не очень четких, трудно уловимых окрасок.

В фотометрических определениях применяются и длинные инфракрасные волны. Как уже указывалось, образование спектров в видимой и ультрафиолетовой областях спектра обусловлено состоянием энергетических уровней электронов в атомах и молекулах поглощающих веществ. Образование инфракрасных спектров связано с энергией колебаний одних атомов относительно других в молекуле и энергией вращения молекул. Спектры, соответствующие колебательной энергии, образуют ближнюю инфракрасную область с длинами волн от 1 мкм до 20 мкм.

Спектры, соответствующие вращательной энергии молекул, образуют далекую инфракрасную область с длинами волн от 50 до 100 мкм. Но эта область используется сравнительно редко вследствие сложности наблюдений в ней. Вид кривых поглощения в инфракрасной части спектра сходен с кривыми поглощения в ультрафиолетовой и видимой частях. В качестве

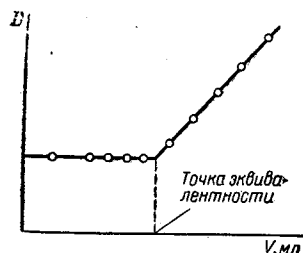


Рис. II-19. График фотоэлектрического титрования.

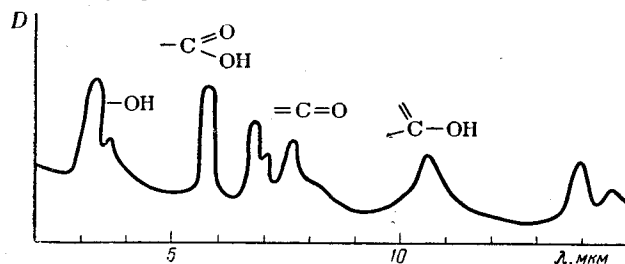


Рис. II-20. Спектрограмма стеариновой кислоты в инфракрасной области спектра.

примера на рис. II-20 показан спектр стеариновой кислоты $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$.

На этом спектре каждая из полос поглощения (пики на спектрограмме) соответствует определенной группе атомов, присутствующей в молекуле. В табл. II-4 приведены полосы поглощения для некоторых наиболее важных функциональных групп органических соединений. Таблицы, подобные приведенной, могут быть использованы для определения функциональных групп, присутствующих в исследуемом веществе, а также для идентификации анализируемых веществ.

Таблица II-4. Полосы поглощения, характерные для некоторых функциональных групп органических соединений

Функциональная группа	Полоса поглощения, мкм	Функциональная группа	Полоса поглощения, мкм
$\equiv\text{CH}$	3,02—3,10	=C=N—	6,04—6,21
$-\text{CH}_3$	3,37—3,49	$-\text{NH}_2$	6,08—6,35
=CH_2	3,42—3,52	=C=S	6,45—6,63
$-\text{SH}$	3,85—4,08	$-\text{CH=CH}_2$	7,04—7,16
=C=O		$\equiv\text{C—CH}_3$	7,20—7,33
в карбонилах	3,37—6,10	$\equiv\text{C—O—}$	9,05—9,42
в ангидридах	5,41—5,71		
в сложных эфирах	5,71—5,81		

Инфракрасные спектры изомеров достаточно отличаются друг от друга, и это используется для идентификации их.

В качестве примера на рис. II-21 приведены спектрограммы некоторых изомеров октана. В отличие от предыдущей спектрограммы на оси абсцисс отложены не длины волн, а волновые числа $\bar{\nu}$, которые часто применяют в инфракрасной спектроскопии. Между длиной волны и волновым числом (см^{-1}) существует простое соотношение:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Как видно из рис. II-21, по характеру спектрограмм изомеры легко отличимы друг от друга.

Количественный анализ в инфракрасной части спектра имеет небольшое применение. В принципе, он не отличается от анализа в области видимого и ультрафиолетового спектра.

Содержание того или другого компонента при количественном анализе определяется значением поглощения в области, характерной для данного компонента.

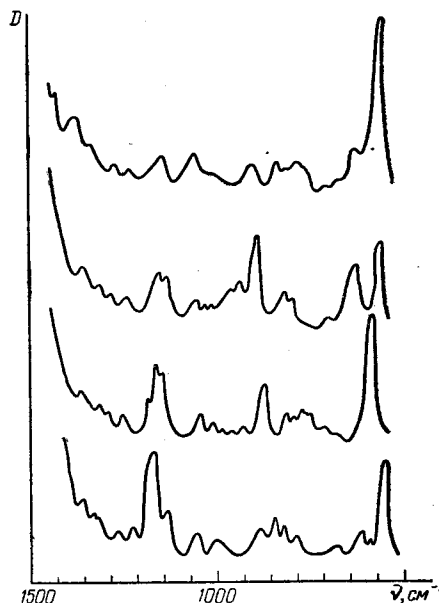
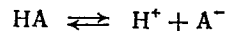


Рис. II-21. Спектрограммы изомеров октана.

Определение аналитических констант

Фотометрический метод применяется для определения некоторых аналитических констант.

Кислотно-основное равновесие можно изучать фотометрическим методом в том случае, если молекула кислоты или основания или продукты ее диссоциации способны поглощать свет в видимой или ультрафиолетовой области спектра. Например, слабая кислота HA , молекула и анион которой способны поглощать свет, но разной длины волн, диссоциирует по уравнению.



Константа диссоциации этой кислоты выражается формулой

$$K_{HA} = \frac{C_{A^-} \cdot C_{H^+}}{C_{HA}}$$

а концентрация и оптическая плотность, в соответствии с уравнением диссоциации кислоты, выражаются равенствами:

$$C_{\Sigma} = C_{HA} + C_{A^-}$$

$$D_{\Sigma} = D_{HA} + D_{A^-} = (\epsilon_{HA} C_{HA} + \epsilon_{A^-} C_{A^-}) b = \epsilon_{\Sigma} b (C_{HA} + C_{A^-})$$

где C_{A^-} , C_{H^+} , C_{HA} и C_{Σ} — концентрации, соответственно, аниона, катиона, недиссоциированной молекулы кислоты и суммы всех этих частиц; D — оптические плотности растворов, содержащих указанные частицы; ϵ — молярные коэффициенты поглощения.

Из равенств, полученных для концентраций и оптических плотностей, можно вывести соотношение

$$\frac{C_{A^-}}{C_{HA}} = \frac{\epsilon_{HA} - \epsilon_{\Sigma}}{\epsilon_{\Sigma} - \epsilon_{A^-}}$$

подставляя которое в уравнение константы диссоциации получаем:

$$K = C_{H^+} \frac{\epsilon_{HA} - \epsilon_{\Sigma}}{\epsilon_{\Sigma} - \epsilon_{A^-}}$$

или

$$pK = pH + \lg \frac{\epsilon_{HA} - \epsilon_{\Sigma}}{\epsilon_{\Sigma} - \epsilon_{A^-}} \quad (II-20)$$

Для определения D и ϵ недиссоциированной молекулы кислоты исследование проводят в сильноокислой среде (pH на 2—3 единицы ниже равновесного), в которой диссоциация слабой кислоты практически полностью подавляется. Затем для определения D и ϵ аниона кислоты исследование проводят в сильнощелочной среде (pH на 2—3 единицы выше равновесного), в которой молекула кислоты практически полностью диссоциирована. Определение значительно упрощается, если оптически активной оказывается только одна форма, обычно анион. В этом случае выведенное выше уравнение принимает вид

$$pK = pH - \lg \frac{\epsilon_{\Sigma}}{\epsilon_{A^-} - \epsilon_{\Sigma}} \quad (II-21)$$

Таким способом определяют константы — диссоциации индикаторов — слабых кислот и оснований.

При исследовании комплексобразования применяют различные методы фотометрического анализа. Например, применяя *метод изомолярных серий*, т. е. работая с растворами с различным соотношением комплексобразующего иона (Me) и лиганда (L) и при постоянной суммарной концентрации их, определяют оптическую плотность этих растворов и строят графики (рис. II-22).

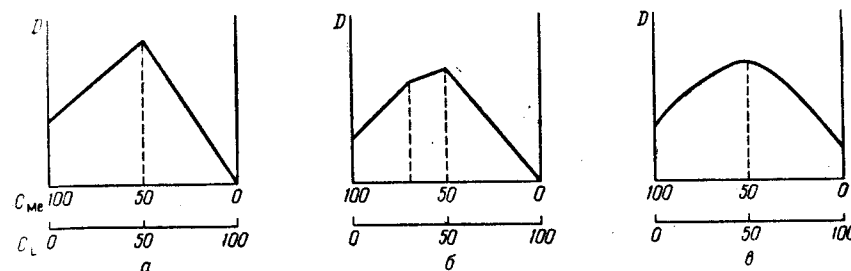


Рис. II-22. Графики зависимости оптической плотности от состава для метода изомолярных серий.

по характеру которых судят о составе и устойчивости образующихся комплексов. График, приведенный на рис. II-22, а, показывает, что в данной системе образовался комплекс одного состава, причем ион-комплексобразователь Me обладает собственной окраской, а лиганд L бесцветен, и что комплекс в этой системе образуется при молярном соотношении $Me:L = 1:1$.

На рис. II-22, б приведен график ступенчатого комплексобразования; при этом образуется два комплекса, первый при соотношении $Me:L = 2:1$ и второй при $Me:L = 1:1$.

Для нестойких комплексов характерны графики, подобные приведенному на рис. II-22, в. В этом случае резкий перегиб кривой оптической плотности в точке максимальной закомплексованности отсутствует.

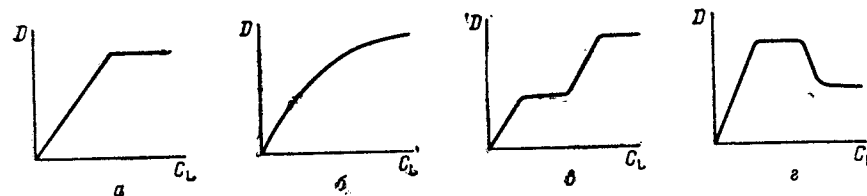


Рис. II-23. Изменение оптической плотности в зависимости от концентрации лиганда для метода молярных отношений.

Для изучения процесса комплексобразования применяется также *метод молярных отношений*. В этом методе при постоянной концентрации одного компонента, например центрального иона, изменяют концентрацию второго компонента — лиганда и определяют оптическую плотность получающихся растворов. Получают ряд графиков зависимости оптической плотности от концентрации лиганда или от отношения концентраций $C_{Me}:C_L$ (рис. II-23). График, приведенный на рис. II-23, а, характерен для образования устойчивого комплекса, состав которого можно легко определить по соотношению концентраций металла и лиганда в точке перегиба.

Для образования нестойкого комплекса характерен график, приведенный на рис. II-23, б. Графики, приведенные на рис. II-23, в и г, характеризуют процессы ступенчатого комплексобразования в первом случае с усилением

окраски по мере возникновения второго комплекса, а во втором с ослаблением ее. По этим графикам легко определить состав как первого, так и второго комплекса.

Для исследования некоторых простейших комплексов этот метод можно использовать в титриметрическом варианте, титруя определенный объем раствора, содержащего комплексообразующий ион, эквимолекулярным объемом раствора, содержащего лиганд. В процессе титрования измеряют оптическую плотность получающихся растворов. Кривые титрования аналогичны приведенным на рис. II-23.

Процесс комплексообразования можно исследовать также при помощи спектрофотометрических кривых. Строя спектрофотометрические кривые при разных соотношениях металла и лиганда, можно в одних случаях обнаружить, что максимум поглощения при одной и той же длине волны остается неизменным. Таким образом, устанавливается образование одного комплекса. В других случаях с изменением соотношения $Me:L$ максимум поглощения сдвигается, что указывает на образование нескольких комплексов. Снятие спектрофотометрических кривых при различных рН позволяет определить устойчивость комплексов. Если максимум поглощения при изменении рН не сдвигается, это указывает на устойчивость комплекса в данном интервале рН. Смещение максимума свидетельствует о перестройке или разрушении комплексов под влиянием рН.

§ 2. АППАРАТУРА

В любой колориметрической или фотометрической аппаратуре различаются следующие основные узлы:

- 1) источник света;
- 2) монохроматизатор света;
- 3) кюветы;
- 4) узел определения интенсивности света.

Узел источника света состоит из собственного источника света, стабилизатора напряжения и в некоторых случаях контрольных приборов — амперметра и вольтметра для контроля постоянства силы тока и напряжения. В некоторых простейших конструкциях колориметров, например КОЛ-52, фотометр ФМ и др., стабилизаторы и контрольные приборы отсутствуют. В качестве источников света в зависимости от используемой области спектра применяют различные приборы. Для получения света далекой ультрафиолетовой области 220—230 нм используют водородную лампу или лампу накаливания для области ближнего ультрафиолета и видимой части спектра 320—800 нм. В иностранных спектрофотометрах для этой цели применяют вольфрамовые и дейтериевые разрядные лампы.

Для получения света видимой области спектра применяют обычные лампы накаливания. Для получения света инфракрасной области спектра применяют глобар-стержень из карбида кремния или штифт Нернста — стержень из смеси окислов редкоземельных элементов. Эти стержни при накаливании их электрическим током до 1200—2000 °С испускают интенсивный поток инфракрасных лучей. При всех фотометрических измерениях не-

обходим устойчивый поток световых лучей. Это обеспечивается в первую очередь стабильным режимом накаливания. Поэтому лучшие модели фотометрических приборов обязательно снабжены стабилизаторами напряжения, налагаемого на источник лучистого потока. Контроль за работой стабилизатора, как упоминалось выше, целесообразно вести путем измерения силы тока, проходящего через осветитель, или напряжения, которое на него подается. В некоторых случаях, когда эти приборы отсутствуют в фабричных моделях, их подсоединяют дополнительно. Кроме того, за стабильностью работы осветителя можно наблюдать и при помощи узла определения интенсивности света.

Только самые простые колориметры для видимой части спектра, как колориметр погружения (Дюбоска), не снабжены приспособлением для монохроматизации света. Во всех остальных этот важный узел имеется. Монохроматизация света может быть осуществлена при помощи:

- 1) светофильтров;
- 2) призм;
- 3) дифракционных решеток.

Светофильтры. Светофильтрами называются среды, способные пропускать лишь определенные области спектра. Обычно в фотоколориметрах используются в качестве светофильтров стекла.

На рис. II-24 приведены спектральные характеристики светофильтров, которыми снабжают некоторые отечественные фотоколориметры.

Зная максимум поглощения вещества, можно выбрать такой светофильтр, который пропускал бы только лучи, поглощаемые раствором, и задерживал бы все остальные, как это показано на рис. II-14, где максимум пропускания светофильтра совпадает с максимумом поглощения раствора. Чаще всего удается только приблизительно выделить при помощи светофильтра нужную область спектра.

При выборе светофильтров удобно пользоваться таблицей дополнительных цветов (табл. II-5):

В фотометрическом анализе применяются также *интерференционные светофильтры*. Они изготавливаются из слоя фторида магния, покрытого полупрозрачной серебряной пленкой. Луч света проходя через такой светофильтр, многократно отражается от

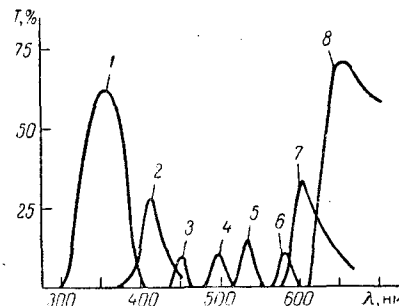


Рис. II-24. Спектральные характеристики светофильтров:

1 — максимум при 360 нм; 2 — максимум при 415 нм; 3 — максимум при 455 нм; 4 — максимум при 500 нм; 5 — максимум при 540 нм; 6 — максимум при 580 нм; 7 — максимум при 610 нм; 8 — максимум при 660 нм.

Таблица II-5. Таблица дополнительных цветов

Окраска исследуемого раствора	Приблизительная область длины волн, нм	Окраска подходящего светофильтра	Приблизительная область длины волн, нм
Фиолетовая	400—450	Желто-зеленая	560—575
Синяя	450—480	Желтая	575—590
Зелено-синяя	480—490	Оранжевая	590—625
Сине-зеленая	490—500	Красная	625—750
Зеленая	500—560	Пурпурная	—
Желто-зеленая	560—575	Фиолетовая	400—450
Желтая	575—590	Синяя	450—480
Оранжевая	590—625	Зелено-синяя	480—490
Красная	625—750	Сине-зеленая	490—500

серебряной пленки и в результате интерференции через светофильтр проходят лучи только узкой полосы спектра. Спектральные характеристики интерференционных светофильтров приведены на рис. II-25. Как видно из рисунка, такие светофильтры

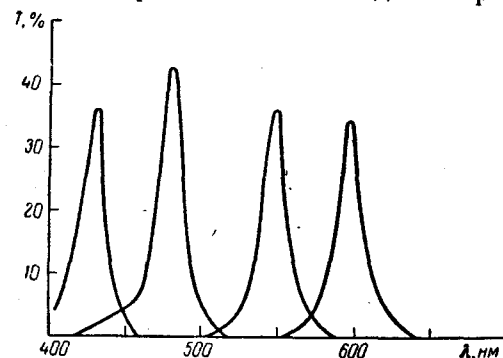


Рис. II-25. Спектральная характеристика интерференционных светофильтров различной толщины.

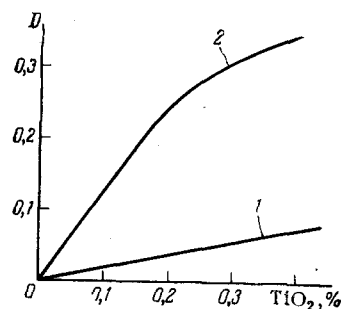


Рис. II-26. Калибровочные кривые для определения титана с разными светофильтрами: 1 — зеленый; 2 — синий.

обладают более узкой полосой пропускания и большим пропусканием, чем окрашенные светофильтры (см. рис. II-24). Изменяя толщину интерференционного светофильтра, можно изготовить фильтр с любой спектральной характеристикой.

Повышение чувствительности фотоколориметрического анализа в результате применения светофильтров характеризуют приведенные на рис. II-26 калибровочные кривые для определения содержания TiO_2 . Как видно из рисунка, применение синего светофильтра значительно повышает чувствительность определения.

Для более тонкого выделения необходимого участка спектра служат *призмы* или *дифракционные решетки*. В этом случае, поворачивая призму или решетку соответствующей установкой диафрагмы, выделяют пучок лучей с нужной длиной волны, который и направляется на кювету.

Большое значение имеет материал, из которого изготовлены призмы и вся оптика прибора, он должен хорошо пропускать соответствующую область спектра. Кварцевыми призмами и оптикой для работы в ультрафиолетовых и видимой областях спектра снабжены отечественные приборы: СФ-4, СФ-44, СФ-9 и другие, иностранные приборы: VSU-2 (Цейсс — ГДР), Unicam SP (Англия) и другие.

Стекловыми призмами и оптикой для работы только в видимой части спектра снабжены отечественные приборы: СФ-5, СФ-10 и другие, иностранные приборы: Spocol (Цейсс — ГДР). Для работы в инфракрасной области спектра необходимо применять призмы и оптику из материалов, пропускающих инфракрасные лучи. Такими материалами являются соли галогенов: фторид лития — до 6000 нм, фторид кальция — до 10 000 нм, хлорид натрия — до 15 000 нм, бромид калия до 25 000 нм, бромид цезия до 40 000 нм. Набором таких призм для более полного охвата всей области инфракрасного излучения снабжены отечественные приборы: ИКС-11, ИКС-14, иностранные приборы: UR-10 (Цейсс — ГДР), S-25 (фирма Nuet Onoga, Франция) и др.

В некоторых конструкциях, например в монохроматоре СФ-9, применяется *двойная монохроматизация*. Сначала световой поток монохроматизируется при помощи кварцевой призмы, а затем более тонкая монохроматизация достигается при помощи дифракционной решетки.

В узел монохроматизации входят также ряд линз для усиления пучка света, диафрагмы для выделения узкого пучка монохроматического света, зеркала и призмы для изменения направления светового пучка и другие детали, не имеющие принципиального значения. Сюда же относятся механизмы для поворота призм и решеток. В некоторых конструкциях они связаны с самописцами для записи фототоков, благодаря чему в процессе измерения оптической плотности получают одновременно спектрофотометрическую кривую зависимости оптической плотности от длины волны.

Кюветы. Узел кювет наименее сложный по устройству. Кюветы должны быть изготовлены из материала, хорошо пропускающего лучи света, интенсивность которых измеряется. Для лучей видимой области спектра — это стекло, для ультрафиолетовых лучей — кварц. При работе с инфракрасными лучами применяют кюветы со стенками из плавленого хлорида серебра, часто вместо растворов исследуемых веществ применяют

таблетки из этих веществ с бромидом калия. Кюветы бывают самых разнообразных форм: прямоугольные, цилиндрические, в виде пробирок, кюветы с быстрым удалением исследуемого раствора и другие.

Фотоэлементы. Важной деталью любого спектрофотометрического прибора является узел оценки интенсивности светового

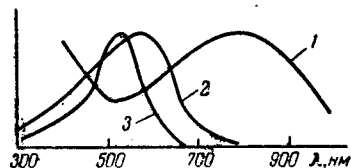


Рис. II-27. Спектральные характеристики фотоэлементов: 1 — цезиевого; 2 — селенового; 3 — купроксного.

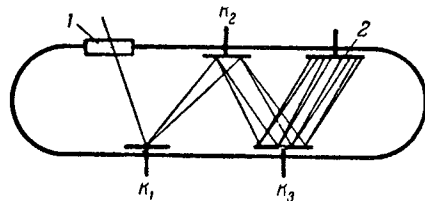


Рис. II-28. Фотоумножитель: 1 — окошко; 2 — анод; K_1 , K_2 , K_3 — катоды.

потока. Интенсивность светового потока определяется в абсолютных единицах и относительных единицах, когда сравниваются интенсивности двух потоков. Первый метод используется в однолучевых фотометрах, второй — в двухлучевых. В соответствии с этим в узел оценки интенсивности входит один или два приемника световых потоков — фотоэлемента. В некоторых промышленных фотометрах световые потоки при помощи специального прибора — обтюратора поочередно попадают на один фотоэлемент и фиксируются им. Различные способы включения фотоэлементов приведены выше на рис. II-15. Очень важно для получения хороших результатов при фотометрическом анализе выбрать наиболее подходящий фотоэлемент. Этот выбор прежде всего осуществляется по спектрофотометрической кривой фотоэлемента. Максимум этой спектрофотометрической кривой должен быть или вблизи волны света, проходящего через анализируемый раствор, или совпадать с ней. На рис. II-27 приведены спектрофотометрические кривые некоторых фотоэлементов. Второй важной характеристикой фотоэлемента является его чувствительность, измеряемая в микроамперах на люмен. Медно-закисный, цезиевый вакуумный фотоэлементы имеют чувствительность 20—100 мкА/лм, сернистосеребряный 2000 мкА/лм.

Применение фотоэлементов ограничено красной границей, которая лежит примерно около 1200 нм. В инфракрасной области в качестве приемников теплового излучения применяются термоэлементы или термостолбики.

Фотоумножители. Значительное повышение чувствительности фотоэлементов может быть достигнуто применением фотоумножителей (рис. II-28). В этом приборе пучок света, попадая че-

рез окошко 1 на катод K_1 , выбивает из него электроны, которые под влиянием наложенного напряжения отбрасываются на катод K_2 , выбивая из него новые электроны; возросшее число электронов попадает на катод K_3 и так далее. В результате поток электронов в фотоумножителе сильно возрастает. Спектральная характеристика фотоумножителя зависит от природы катода, а чувствительность достигает 6000—10 000 мкА/лм.

Диафрагмы. В узел оценки интенсивности светового потока входят также различного типа диафрагмы для ослабления светового потока (оптическая компенсация). В некоторых случаях для постоянного ослабления светового потока применяют постоянные диафрагмы, представляющие собой пластинки с вырезанными в них отверстиями разного диаметра. Чаще применяют

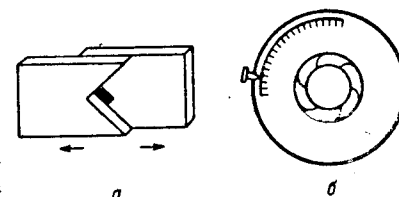


Рис. II-29. Типы диафрагм: а — квадратная; б — присовая.

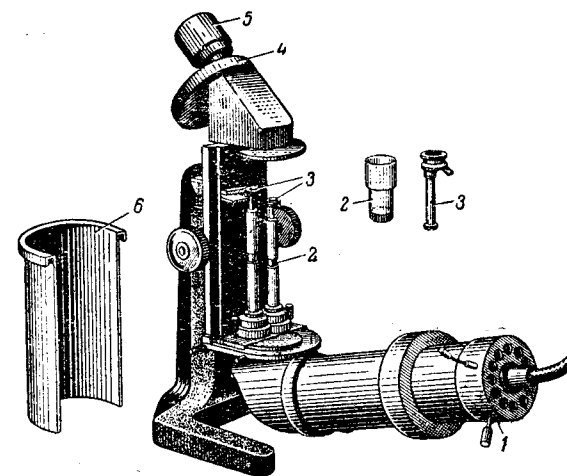


Рис. II-30. Общий вид колориметра с осветителем:

1 — осветитель; 2 — кюветы; 3 — подвижные погружатели; 4 — набор светофильтров; 5 — окуляр; 6 — крышка.

диафрагмы с плавным изменением площади отверстия, снабженные соответствующей шкалой, характеризующей размеры отверстия (рис. II-29). Отсчет по шкале диафрагм служит аналитическим показателем концентрации определяемого вещества. В некоторых случаях шкала диафрагм делается не равномер-

ной, а пропорциональной оптической плотности, а следовательно, и определяемой концентрации.

В некоторых типах приборов вместо оптической применяют электрическую компенсацию токов гальванометра, которая также пропорциональна оптической плотности и определяемой концентрации.

Для постоянного ослабления и регулировки светового потока применяют также нейтральные клинья переменной толщины.

Визуальный колориметр (КОЛ-1-М). Принципиальная схема колориметра показана на рис. II-30. Поток света от мощного осветителя 1 направляется через две кюветы 2, подвижные погружатели 3 и попадает через систему линз и набор светофильтров 4 в окуляр 5. Для предохранения от действия бокового света кюветы и погружатели покрывают крышкой 6.

Фотоэлектроколориметры. Общий вид и принципиальная схема ФЭК-51 показаны на рис. II-31. Для улучшения стабильности светового потока фотоколориметр снабжен ламповым стабилизатором 18, питающим лампу накаливания фотоколориметра и электрическую систему вакуумных фотоэлементов. Световой поток от лампы накаливания 1 проходит через линзы 2, отражается от зеркал 3 и через светофильтры 4 попадает на кюветы 5. Светофильтры переставляются при помощи специальной рукоятки 15. Кюветы вставляются в специальные гнезда 13. Левый поток света, пройдя через кювету, попадает через призму 6 на компенсирующие клинья 7 и 8, передвигаемые рукоятками 16 и 17. Один из этих клиньев служит для грубой, другой — для точной настройки. После клиньев левый световой поток попадает на левый фотоэлемент 10. Правый поток света после кюветы попадает на измерительную щелевую диафрагму 9, регулирующую микрометрическим винтом при помощи рукоятки 14. Показания измерительного барабана диафрагмы отсчитывают через окна 11. После этого правый световой поток попадает на правый фотоэлемент 10. Фототоки измеряются гальванометром 12, который снабжен регулятором чувствительности, расположенным на правой стенке прибора (на рисунке не показан). Регулятор имеет три позиции, соответствующие минимальной, средней и максимальной чувствительности гальванометра.

Другие марки фотоколориметров ФЭК-М, ФЭМ-М-57 отличаются от описанного только деталями.

Проверка работы фотоколориметров производится по специальной инструкции Государственного комитета стандартов. Ряд элементов этой проверки — качества сборки и взаимодействия частей, качества крепления и регулировки лампы и другие проводятся в специальных мастерских и на них останавливаться не будем. В лабораториях периодически проверяют

стабильность напряжения, подаваемого на осветитель, и правильность показаний фотоколориметра. Контрольные значения, которые должны быть соблюдены при этом, указываются в описании фотоколориметра или в специальных инструкциях. Для

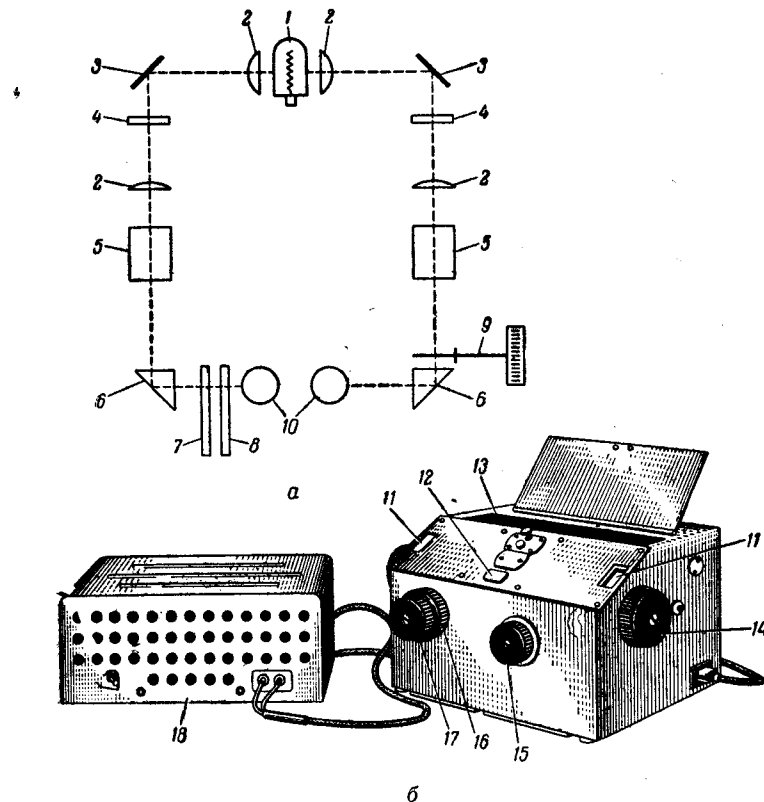


Рис. II-31. Схема (а) и общий вид (б) фотоэлектроколориметра ФЭК-51:

1 — лампа накаливания; 2 — линзы; 3 — зеркала; 4 — светофильтры; 5 — кюветы; 6 — призмы; 7, 8 — компенсирующие клинья; 9 — щелевая диафрагма; 10 — фотоэлементы; 11 — окна для отсчета показаний барабана диафрагмы; 12 — гальванометр; 13 — гнезда для кювет; 14 — рукоятка диафрагмы; 15 — рукоятка для перестановки светофильтров; 16, 17 — рукоятка регулировки компенсирующих клиньев; 18 — ламповый стабилизатор.

проверки стабильности напряжения стабилизатор или питающее фотоколориметр устройство подключают к сети через автотрансформатор, а к клеммам выходного напряжения подключают точный вольтметр на 15 В. Например, для фотоколориметра ФЭК-М при изменении питающего напряжения автотрансформатором от 187 до 242 В напряжение на выходных клеммах

должно находиться в пределах 8,3—8,9 В. Для фотоколориметра ФЭК-Н-57 напряжение на клеммах должно составлять:

Клеммы 1—2 . . .	5,5—6,5 В
Клеммы 1—3 . . .	8,2—8,4 В
Клеммы 4—5 . . .	65—85 В (Измерение ведут
Клеммы 6—7 . . .	90—130 В вольтметром на 150 В)

Если эти требования выдержаны, значит на осветитель подается постоянное напряжение, что обеспечивает постоянство светового потока.

Для проверки постоянства фотоэлементов предварительно включают светофильтр: ФЭК-М проверяют с красным светофильтром, а ФЭК-Н-57 — со светофильтрами № 2, 4 и 8, затем включают фотоколориметр и дают ему поработать 30 мин. Устанавливают указатель по левому барабану на 10% пропускания и устанавливают при помощи клиньев стрелку гальванометра на нуль. Вращением того же барабана сдвигают стрелку гальванометра в крайнее левое положение и затем возвращают на нуль, отсчитывают показание по шкале барабана и повторяют операцию, сдвинув стрелку гальванометра вправо по шкале. Повторяют такую операцию несколько раз при пропускании 10%, затем при пропускании 50% и при пропускании 95%. Отклонения при всех пропусканиях для ФЭК-М не должны превышать 0,3%, а для ФЭК-Н-57 — 0,2%.

В некоторых случаях целесообразно проверить стабильность работы фотоколориметра, повторив такую проверку через 2—3 ч после включения.

Важным элементом проверки является проверка показаний прибора. Она проводится при наличии в лаборатории образцовых нейтральных светофильтров. Набор таких светофильтров содержит семь светофильтров с пропусканием:

Номер светофильтра . . .	1	2	3	4
Пропускание, %	90±0,3	75±0,3	50±0,25	30±0,15
Номер светофильтра . . .	5	6	7	
Пропускание, %	15±0,15	10±0,10	5±0,10	

При проверке шкалу левого барабана устанавливают на 100% пропускания, а в правый пучок света вводят соответствующий образцовый светофильтр. При помощи фотометрических клиньев стрелку гальванометра устанавливают на нуль. Затем светофильтр выводят из светового потока и вращением барабана стрелку гальванометра устанавливают на нуль. Далее увеличивают чувствительность гальванометра и корректируют установку стрелки на нуль. Такую операцию повторяют три раза для каждого светофильтра. Погрешность отсчетов не должна превышать ±1% (абс.).

Для проверки спектрофотометров, на которых можно установить освещение точной длиной волны, вместо образцовых светофильтров можно применять стандартные растворы хромата калия, сульфата кобальта-аммония и сульфата меди. Эти растворы обладают определенной постоянной оптической плотностью в области ультрафиолетовых и видимых лучей. Например, при длине волны 440 нм оптические плотности при толщине кюветы 1 см равны соответственно: 0,0535, 0,0522, 0,0012. К сожалению, в фотоколориметрах нельзя установить точную длину волны, поэтому использование такого приема оказывается затрудненным.

При несоответствии фотоколориметра одному из указанных требований он должен быть проверен и исправлен в специальных мастерских.

Спектрофотометр СФ-4. Схема фотоэлектрического спектрофотометра СФ-4 показана на рис. II-32. Этот спектрофотометр

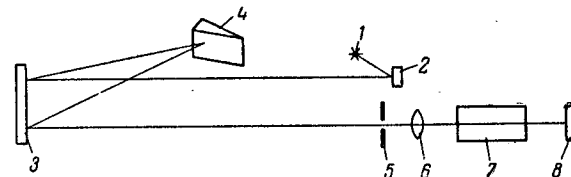


Рис. II-32. Оптическая схема спектрофотометра СФ-4:

1 — источник света; 2 — зеркало; 3 — зеркальный объектив; 4 — кварцевая призма; 5 — диафрагма; 6 — линза; 7 — кварцевая кювета; 8 — фотоэлемент.

имеет кварцевую оптику и поэтому пригоден для работы в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. В качестве источника света при работе в области спектра от 220 до 350 нм применяют водородную лампу, при работе в области спектра от 320 до 1100 нм — лампу накаливания. Световой поток от источника света 1 зеркалом 2 направляется на зеркальный объектив 3, который отражает его на преломляющую кварцевую призму 4. Призма разлагает световой поток. Свет, отраженный задней посеребренной плоскостью призмы, падает снова на объектив 3 и, пройдя через диафрагму 5 и линзу 6, попадает на кварцевую кювету 7 и затем на фотоэлемент 8. Установив призму 4 соответствующим образом, можно получить на диафрагме 5 монохроматические пучки света разных длин волн.

Монохроматический пучок пропускают сначала через растворитель (фон), на котором проводят спектрофотометрическое исследование, и при помощи электрической схемы компенсируют начальный фототок. После этого устанавливают кювету с исследуемым раствором и изменение фототока компенсируют спе-

циальным измерительным потенциометром. Показания потенциометра характеризуют поглощение исследуемого раствора.

Спектрофотометр СФ-4 может быть использован при построении кривых поглощения света при разных длинах волн, что бывает необходимо для выбора светофильтров, для анализа смесей окрашенных веществ, для измерения поглощений в ультрафиолетовой области спектра.

Спектрофотометр ИКС-12. Упрощенная схема спектрофотометра ИКС-12 для инфракрасной области приведена на рис. II-33, практически она аналогична схеме спектрофотометра СФ-4. В качестве источника инфракрасных лучей используется

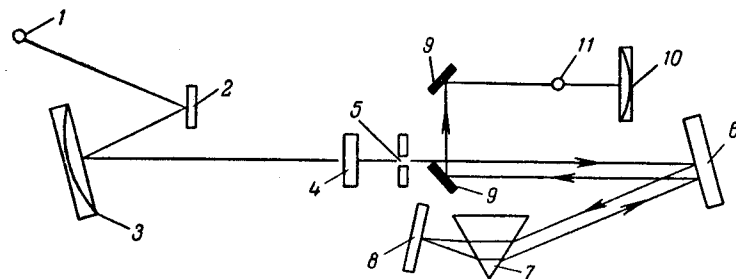


Рис. II-33. Схема спектрофотометра ИКС-12 для инфракрасной части спектра:

1 — силитовый стержень; 2, 3, 6, 8 — 10 — зеркала; 4 — кювета; 5 — входная щель; 7 — призма; 11 — термоэлемент.

силитовый стержень 1, накаливаемый током 7—8 А до 1300—1400 °С. Излучение силитового стержня приближается к излучению абсолютно черного тела при той же температуре. Поток инфракрасных лучей попадает на отражающее зеркало 2 и сферическое зеркало 3, концентрирующее лучи в узкий пучок. Этот пучок инфракрасных лучей проходит через кювету 4, где часть лучей поглощается раствором. Затем лучи проходят через входную щель 5, ширину которой можно изменять и, отразившись от зеркала 6, попадают на разлагающую призму 7. Пройдя ее, лучи отражаются от зеркала 8, проходя обратный путь через призму, отражаются от зеркала 6 и 9 и попадают на сферическое зеркало 10, которое концентрирует эти лучи на спае термоэлемента 11.

Возникающая в термоэлементе электродвижущая сила усиливается фотоэлектрическим усилителем и подается на записывающее устройство. Поворачивая зеркало 8, можно направлять на термоэлемент разные участки инфракрасного спектра. На самописце получают запись — спектрограмму, аналогичную приведенной на рис. II-20.

Описанные спектрофотометры построены по типу однолучевого фотоколориметра. Существуют приборы, например ИКС-14, построенные по типу двухлучевых фотоколориметров. Такие при-

боры удобны тем, что в них учитывается собственное поглощение растворителя.

Автоматические фотоколориметры. Фотометрический метод анализа широко используется в целях автоматического контроля производства. На рис. II-34 приведена схема автоматического фотоколориметра. Работа прибора осуществляется по командам

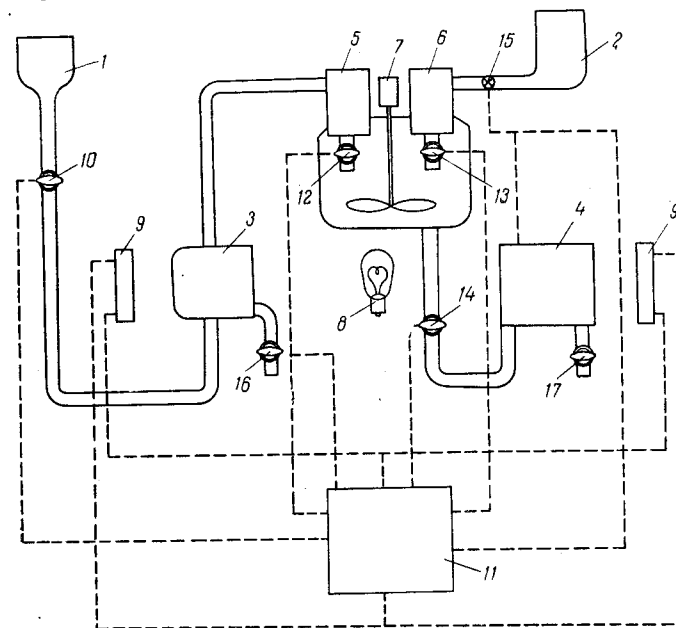


Рис. II-34. Схема автоматического фотоколориметра:

1 — сосуд для реагирующего раствора; 2 — сборник для исследуемого раствора; 3 — кювета сравнения; 4 — измерительная кювета; 5 — сосуд для дозирования реагента; 6 — сосуд для дозирования исследуемого раствора; 7 — мотор с мешалкой; 8 — осветитель; 9 — фотоэлементы; 10, 12, 17 — краны; 11 — командное устройство.

командного устройства 11, действующего во времени по заданной программе. В определенный момент по сигналу командного устройства открывается кран 10 и реагент из сосуда 1 заполняет кювету сравнения 3 и сосуд 5. По следующему сигналу открывается кран 15 и исследуемый раствор из сборника 2 заполняет сосуд 6. По следующему сигналу открываются краны 12 и 13, реагент и исследуемый раствор сливаются и перемешиваются мешалкой, вращающейся включаемым при этом мотором 7. После времени, достаточного для того, чтобы прошла реакция образования окрашенного соединения, сигналом командного устройства выключается мотор мешалки, открывается кран 14 и окрашенный раствор поступает в измерительную кювету 4.

Луч света от осветительной лампочки 8 проходит с одной стороны через кювету сравнения 3, заполненную реагентом, а с другой стороны — через исследуемый окрашенный раствор в кювете 4 и попадает на два фотоэлемента 9. Фототоки от них поступают в командное устройство, компенсируются и сигнал, характеризующий концентрацию исследуемого раствора, подается на самописец. После этого подается сигнал на краны 16 и 17,



Рис. II-35. Образец записи автоматического фотоколориметрического газоанализатора на содержание NO и NO₂.

через которые раствор из кювет выливается, и аппарат готов к очередному циклу замера.

Другие конструкции автоматических фотоколориметров сложнее, но отличаются они в основном деталями, а не принципом работы.

Для контроля отходящих газов башенного производства серной кислоты предложен автоматический фотоколориметр, в котором один фотоэлемент определяет окраску газа, вызываемую присутствием NO₂, а второй фотоэлемент определяет окраску газа после окисления NO до NO₂. Таким образом, показания первого фотоэлемента соответствуют содержанию NO₂, а второго — сумме NO₂ + NO. На рис. II-35 приведена запись автоматического газоанализатора, действующего по этой системе.

§ 3. ПРАКТИКА ФОТОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Фотометрические методы анализа в самых разнообразных вариантах широко применяются как для контроля производства, так и для исследовательских работ.

Сравнительно немногие ионы обладают собственной окраской в видимой области спектра, поэтому широкое применение находят различные органические реактивы, способные давать достаточно интенсивно окрашенные соединения с ионами данного элемента. Не меньшее значение имеет фотометрический анализ и для определения органических веществ (табл. II-6). Отразить все возможности фотометрического определения органических веществ весьма сложно, поэтому приведенная таблица служит только примером широких возможностей этого метода.

Таблица II-6. Фотометрические методы определения органических соединений

Тип реакции	Реакция образования окрашенных соединений	Определяемые вещества
Образование азосоединений	Диазотирование амина и сочетание его с фенолами или другими аминами	Анилин, толуидин, аминосоединения
	Гидролитическое расщепление с образованием аминов с последующим их диазотированием и сочетанием	Ацетанилид, фенацетин
	Восстановление нитропроизводных до аминов с последующим диазотированием и сочетанием	Нитробензолы, нитротолуолы, нитронафталин, бензойная кислота, кокаин
	Диазотирование фенолов	Фенолы, крезолы, нафтолы
Образование хинонимино-вых соединений	Сочетание с солями диазония	Кетоны, ацетон, альдегиды, формальдегид
	Окисление фенолов и аминов с образованием индофенолов	Фенолы, нафтолы, крезолы
	Реакция с 2,6-дибромхинонхлорименом	Крезол, нафтол, фенол
	Реакция с 1,2-нафтохинон-4-сульфо-кислотой	Амины, аминокислоты
Образование полиметиновых соединений	Нитрозирование	Фенолы, крезолы
	Образование солей пиридиния и затем производных глутаконового альдегида	Хлороформ, четыреххлористый углерод, лимонная кислота, хлорбензол, никотин
	Образование глутаконового альдегида действием бромистого циана	Пиридин, никотиновая кислота, хлорпикрин
	Реакция фурфурола с ароматическими аминами	Фурфурол
Образование ациформ нитросоединений	Реакции полиметиновых соединений	Дихлорэтан
	Действие щелочей	Нитрофенолы, пикриновая кислота
	Реакция с динитрофенилгидразином	Фурфурол, ацетон
Образование продуктов конденсации с карбонильными соединениями	Реакция полинитросоединений со щелочью	Динитро-кислоты, динитрофен, бензол, вторичные амины
	Реакции альдегидов и кетонов с первичными аминами	Аминоуксусная кислота, ванилин, кетоны, альдегиды
	Реакции альдегидов с метилкетонами	Ацетон, фурфурол, ванилин
	Реакции альдегидов с нингидрином	Аминокислоты

Продолжение

Тип реакции	Реакция образования окрашенных соединений	Определяемые вещества
Образование продуктов конденсации с карбонильными соединениями	Реакции альдегидов с антроном и пирролом Реакция альдегидов с фенолами	Крахмал, целлюлоза, индол
Образование продуктов окисления—восстановления	Реакция конденсации альдегида с карбонильными соединениями	Формальдегид, ванилин, ментол
Реакции с неорганическими ионами	Реакции восстановления определяемых веществ Реакции восстановления определяемым веществом Реакции окисления определяемых веществ (реагенты— K_2CrO_4 , $KMnO_4$, $FeCl_3$, Br_2 и др.)	Высшие спирты, гликоли, резорцин Нитробензол Сахара Анилин, бензидин, оксимы, танины
	Реакции образования окрашенных соединений с солями Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} и др.	Многие органические соединения

Большое распространение получил фотометрический метод и в контроле производства. Можно сказать, что среди других физико-химических методов это один из самых распространенных методов. Его распространение связано со сравнительной простотой аппаратуры и самого метода и широкими его возможностями. Некоторые примеры использования фотометрических методов в различных областях производства приведены в табл. II-7.

Таблица II-7. Использование фотометрических методов в различных областях производства

Исследуемый объект	Определяемые фотометрическим методом элементы или органические вещества
Чугуны и стали	P, Si, Mn
Специальные стали	W, V, Cu
Медные сплавы и бронзы	Mg, Cu, Ti, Sn
Почвы	Fe_2O_3 , MnO, P_2O_5
Синтетический каучук	Циклопентадиен, антиоксиданты, кротоновый альдегид
Пластмассы	Фенолы, формальдегид, спирты

Следует немного остановиться на общих принципах разработки и проверки отдельных фотометрических методов. Проверка любой реакции, дающей окрашенный продукт с определяемым ионом или соединением, состоит из следующих основных этапов

Построения спектрофотометрической кривой в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Построение спектрофотометрической кривой позволяет исследователю выбрать наиболее подходящую область длин волн, для которых наблюдается наибольшее поглощение и, следовательно, где можно ожидать максимальной чувствительности определения. По спектрофотометрической кривой может быть выбран подходящий светофильтр для видимой области спектра и наиболее подходящий по характеристике фотозлемент. Спектрофотометрическая кривая дает возможность в ряде случаев выбрать условия для подавления вредного влияния посторонних веществ, которые могут быть в анализируемом растворе. По данным спектрофотометрирования при выбранной оптимальной длине волны, зная толщину фотометрируемого слоя и концентрацию исследуемого раствора, можно определить молярный коэффициент поглощения исследуемого вещества. Обычно желательно это определение делать при нескольких отличающихся концентрациях и определять среднее значение молярного коэффициента поглощения, по величине которого можно судить о чувствительности метода.

Определение оптимальных условий проведения фотометрической реакции. На этом этапе выясняется влияние на фотометрическую реакцию основных факторов: времени, pH раствора, температуры и других условий. Для выяснения влияния времени исследуемый окрашенный раствор выдерживают в кювете фотоколориметра несколько часов, периодически измеряя его оптическую плотность. График изменения оптической плотности во времени позволяет выбрать время получения наиболее стабильных и достаточно высоких значений оптической плотности. Этот период времени является стандартным для проведения данной реакции.

Для исследования зависимости влияния на реакцию и окраску pH проводят, если это возможно, реакцию на фоне различных буферных растворов при разных pH. Однако в ряде случаев проведение реакции на фоне буферных растворов невозможно, так как сами компоненты буферной смеси влияют на окраску. В этом случае pH изменяют, осторожно добавляя разбавленные растворы хлористоводородной кислоты и гидроксида натрия, с последующим контролем pH потенциометрически или при помощи индикаторных бумажек. Как и в первом случае, за изменением оптической плотности следят по мере изменения pH раствора. Иногда целесообразно исследовать и устойчивость во времени при данном pH. Это связано с тем, что устойчивость окраски при разных pH может сильно меняться. Проведение таких опытов позволяет выбрать оптимальное значение pH, при котором оптическая плотность достигает максимального значения и достаточно устойчива во времени.

Температура сравнительно мало влияет на окраску соединений, особенно в интервале 15—35 °C, в котором обычно проводятся фотометрические измерения. Однако в некоторых случаях, например при разработке термоспектрофотометрических методов анализа, эти исследования очень важны. Термометрические исследования необходимо проводить в термостатированных кюветах, в наружную оболочку которых непрерывно поступает из термостата вода с определенной температурой. Следует отметить, что температура в наружной оболочке кюветы будет всегда несколько отличаться от температуры воды термостата, и поэтому ее необходимо измерять непосредственно в оболочке кюветы точным термометром. Измеряя температуру, следят во времени за изменением оптической плотности и по полученным данным строят график зависимости оптической плотности от температуры.

В некоторых случаях целесообразно такие измерения провести при различных концентрациях определяемого иона, при различных pH. На основании полученных данных определяют относительный температурный коэффициент оптической плотности. При этом обычно все измерения относят к оптической плотности при 20 °C.

При колориметрических реакциях большое значение имеет концентрация реагентов и даже порядок их приливания. Однако общие рекомендации по

изучению этих факторов дать трудно. Для многих фотометрических реакций эти факторы достаточно хорошо изучены, чего нельзя сказать о новых фотометрических реакциях. Это заставляет при проверке и применении новых фотометрических реакций подходить к ним очень осторожно. Проведение описанных исследований позволяет установить оптимальные условия проведения данной фотометрической реакции, при которых получается устойчивая, достаточно большая оптическая плотность. В дальнейшем все измерения проводят в условиях, найденных в процессе описанных исследований.

Проверка влияния посторонних веществ. При проведении аналитических исследований, особенно в области технического анализа, никогда не встречаемся с определением в отсутствие посторонних веществ. В большинстве

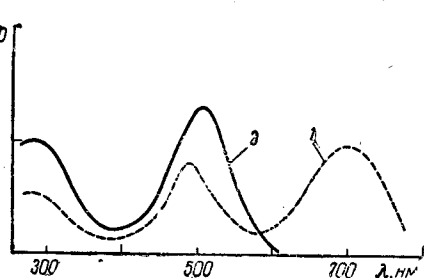


Рис. II-36. Спектрофотометрические характеристики дитизонатов платины (1) и висмута (2).

случаев приходится исследовать сложные смеси ионов или веществ в самых разнообразных соотношениях по отношению к определяемому. Как уже указано, можно различать три случая влияния посторонних веществ. Если само постороннее вещество окрашено, то вредное влияние его можно устранить выбором подходящей длины волны для фотометрирования. В качестве примера на рис. II-36

приведены спектрофотометрические кривые дитизонатов висмута и платины. Как видно из рисунка, в области максимума при 500 нм висмут сильно мешает определению платины, а в области 700 нм его влияние не сказывается. Если постороннее вещество реагирует с реагентом, но окраска полученного соединения не мешает определению, фотометрирование следует проводить при большом избытке реагента.

Эти приемы ослабления мешающего влияния постороннего вещества могут быть использованы только после проверки их эффективности. В большинстве случаев мешающее вещество приходится удалять химическим или физико-химическим путем (осаждение, окисление, экстрагирование и др.).

Проверка соблюдения закона Бугера — Ламберта — Бера. Для полного исследования поведения данного окрашенного вещества необходимо выяснить пределы соблюдения основного фотометрического закона Бугера — Ламберта — Бера. Для этого при использовании визуальных колориметров пользуются методом разбавления. В обе кюветы помещают сравнительно небольшой слой исследуемого окрашенного раствора, подбирают наиболее подходящий светофильтр и устанавливают оптическое равновесие. Затем в одну из кювет приливают воды так, чтобы слой увеличился примерно в два раза, при этом в соответствующее число раз уменьшится и концентрация раствора, т. е. произведение Cb остается постоянным. Если оптическое равновесие не нарушается, снова разбавляют раствор и повторяют эту операцию до тех пор, пока оптическое равновесие не нарушится. В интервале концентраций, в котором оптическое равновесие не нарушается, закон Бугера — Ламберта — Бера соблюдается. Такая проверка может быть проведена в сравнительно небольшом интервале концентраций.

На фотоколориметрах любых марок такую проверку можно сделать методом калибровочных графиков. Большинство фотоколориметров позволяют измерять оптическую плотность достаточно точно в пределах примерно от 0,02 до 3,00. При этих измерениях можно использовать кюветы с толщиной слоя 0,1—5,0 см. Таким образом, исследуемые концентрации могут различаться примерно в 7500 раз. При построении калибровочных кривых радио-

нально исходить из наибольшей концентрации определяемого вещества, которая может быть определена фотометрическим путем.

Например, для дитизоната висмута молярный коэффициент поглощения ϵ равен $8 \cdot 10^4$. Отсюда рассчитаем интервалы концентраций, в которых можно проводить определения на фотоколориметре. Минимальная концентрация при наименьшем значении оптической плотности (0,02) и наибольшей толщине слоя в кювете (5 см) составляет:

$$0,025 = 8 \cdot 10^4 \cdot 5C \quad \text{и} \quad C = 6 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

Максимальная концентрация при наибольшем значении оптической плотности (3,00) и минимальной толщине слоя в кювете (0,1 см) составляет:

$$3 = 8 \cdot 10^4 \cdot 0,1C \quad C = 4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Сначала готовят раствор, соответствующий наибольшей концентрации, затем путем разбавления его ряд растворов $1/10$, $1/100$, $1/1000$, $1/10000$ (промежуточных концентраций); достаточно приготовить 4—5 таких растворов. Исследование проводят, начиная с минимальной концентрации в кювете с толщиной слоя 5 см, затем, когда при работе с этой кюветой начинают получаться оптические плотности, близкие к максимальным определяемым значениям (3,5—3,0), берут кювету с меньшей толщиной слоя и так далее. Для каждого раствора определяют значение K :

$$K = \frac{D}{Cb}$$

и в полулогарифмических координатах строят график зависимости K от $\lg C$. Пока закон Бугера — Ламберта — Бера соблюдается, этот график представляет прямую, параллельную оси концентраций, отклонение от параллельности будет свидетельствовать об отклонении от закона.

Калибровочные графики можно строить отдельно для каждой кюветы в полулогарифмической системе координат оптическая плотность — логарифм концентрации или оптическая плотность — концентрация. При этом удобно использовать переменную шкалу концентраций (рис. II-37). Отклонение от закона Бугера — Ламберта — Бера в этом случае будет характеризоваться отклонением от прямолинейности графика. Как видно из этого рисунка, калибровочные графики 1 и 2 прямолинейны, на графике 3 примерно от концентрации $7 \cdot 10^{-5}$ моль/л наблюдается небольшое отклонение от прямолинейности, а график 4 уже сильно отклоняется от прямолинейности.

Таким образом, для исследуемого раствора закон Бугера — Ламберта — Бера соблюдается в пределах от $1 \cdot 10^{-7}$ до $7 \cdot 10^{-5}$ моль/л. От соблюдения этого закона зависит возможность применения того или иного метода фотометрирования.

Визуальная колориметрия. Одним из наиболее простых является метод стандартных серий. Для проведения измерений

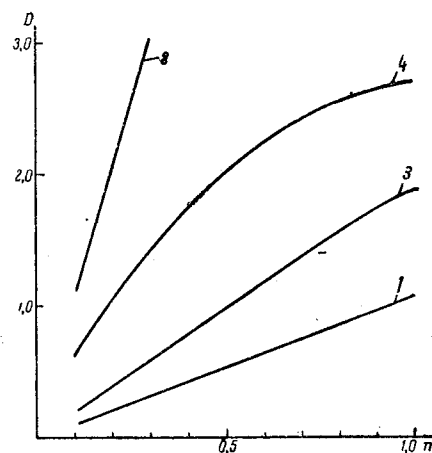


Рис. II-37. Калибровочный график с переменной шкалой концентраций: 1 — $C = n \cdot 10^{-6}$, $b = 5,0$; 2 — $C = n \cdot 10^{-5}$, $b = 5,0$; 3 — $C = n \cdot 10^{-5}$, $b = 1,0$; 4 — $C = n \cdot 10^{-4}$, $b = 0,3$.

методом стандартных серий обычно употребляются колориметрические пробирки одинакового диаметра из бесцветного стекла одинаковой толщины. В некоторых случаях применяют пробирки, калиброванные на миллилитры, с притертой пробкой. Пробирки во время наблюдений помещают в специальные штативы (рис. II-38).

Практика колориметрического определения методом стандартных серий и колориметрического титрования проста и достаточно подробно описана ранее.

При работе с визуальным колориметром поступают следующим образом. Приготовленным стандартным раствором промывают правую кювету и в нее наливают стандартный раствор до метки, нанесенной в верхней части кюветы, с таким расчетом, чтобы при полном опускании погружателя раствор не выливался из кюветы. Точно так же заполняют исследуемым раствором левую кювету. При этом нужно следить за тем, чтобы на поверхности погружателя не оставались пузырьки

воздуха. Пузырьки удаляют осторожным наклоном прибора. Правый погружатель устанавливают на высоту 2—3 см, наблюдают в окуляр окраску полей; левый погружатель опускают ниже до тех пор, пока окраска правого поля не станет интенсивнее окраски левого поля. (Необходимо помнить, что оптические поля расположены противоположно кюветам.) Осторожно поднимают погружатель до уравнивания окрасок. Повторяют операцию 2—3 раза, отсчитывая каждый раз высоту раствора в левой кювете. Поднимают погружатель несколько выше, чтобы окраска правого поля стала слабее, и затем опускают его до уравнивания окрасок и отсчитывают высоту; повторяют определение 2—3 раза. Берут среднее из всех определений. Переставляют правый погружатель на высоту 4—5 см и повторяют все определения. Переставляют правый погружатель на третью высоту 7—8 см и снова проделывают определение. Для каждой серии определений вычисляют среднюю высоту и по ней вычисляют концентрацию исследуемого раствора. Из всех определений концентраций при разных высотах берут среднее арифметическое и принимают его за искомую неизвестную концентрацию.

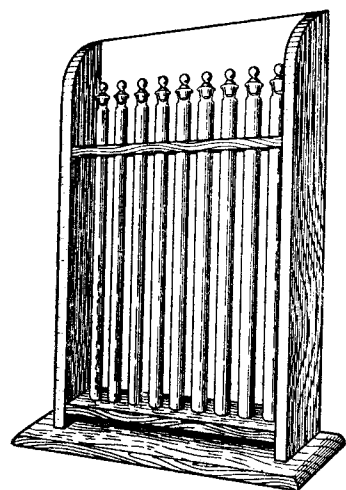


Рис. II-38. Штатив для колориметрических пробирок.

При работе на колориметре со светофильтрами перед работой устанавливают светофильтр нужной окраски.

Фотоколориметрические определения. При работе на фотоколориметре с одним фотоэлементом заранее готовят раствор-фон, содержащий все добавляемые вещества, кроме определяемого, и проведенный через все операции определения.

Подбирают подходящий светофильтр и устанавливают его в гнездо фотоколориметра.

Раствор-фон наливают в кювету и устанавливают ее в фотоэлектрический колориметр. Реостатом осветителя или диафрагмой регулируют интенсивность светового потока так, чтобы стрелка гальванометра стала на определенное условное деление.

После настройки фотоколориметра приступают к построению калибровочной кривой. Для этого готовят ряд растворов с известными концентрациями определяемого вещества. Последовательно наливают в кювету приготовленные растворы и определяют отклонения стрелки гальванометра. После каждого определения рекомендуется проверить постоянство начального отсчета—отклонение стрелки гальванометра для фона. Если обнаружено, что начальный отсчет изменился, следует найти причину этого изменения.

Если измерения идут нормально, то по полученным при разных концентрациях показаниям гальванометра строят калибровочный график. Калибровочные графики могут быть построены также по оптическим плотностям. Для построения калибровочного графика по оптической плотности определяют для каждой концентрации D по формуле

$$D = \lg i_0 - \lg i$$

где i_0 — показание стрелки гальванометра для фона;

i — среднее значение отклонения стрелки гальванометра для раствора данной концентрации.

В качестве примера на рис. II-39 приведено два калибровочных графика фотоколориметрического определения марганца в сталях. График в системе координат Δ — C проще, при его помощи непосредственно по показанию Δ гальванометра определяется концентрация марганца. Однако он имеет и некоторые существенные недостатки. Из-за кривизны калибровочного

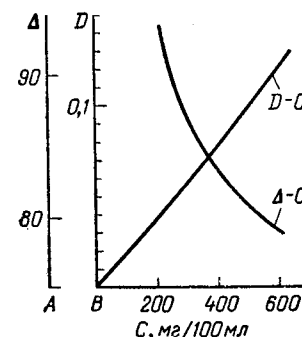


Рис. II-39. Калибровочные кривые для определения марганца:

A — показания гальванометра;
 B — оптическая плотность.

графика точность определения на разных участках концентраций различна; построение такого графика требует нахождения многих точек. График в системе $D—C$ требует предварительного логарифмирования отсчетов гальванометра и определения оптической плотности, это несколько усложняет его применение. Все же этому графику следует отдать предпочтение. При использовании его чувствительность определения остается одинаковой на всем протяжении исследуемых концентраций; для построения и проверки такого графика достаточно 3—5 точек.

Пользуясь калибровочным графиком, можно определить содержание того или иного вещества в неизвестном образце. При массовых измерениях необходимо периодически проверять калибровочный график по нескольким пробам с известным содержанием определяемого вещества. Если возникнут расхождения, следует найти причины их; причины расхождений могут быть те же, что и при непостоянстве начального отсчета.

Описанный способ работы на одноплечем фотоколориметре относится к способу пропорциональных отклонений. Если фотоколориметр снабжен калиброванной диафрагмой, то может быть использован способ равных отклонений. В этом случае готовят набор стандартных растворов, заполняют одним из них кювету, полностью раскрывают диафрагму, указатель ставят на деление, соответствующее максимальному значению, помещают кювету в гнездо фотоколориметра. При этом гальванометр отклонится до определенного деления, которое отмечают. Убрав затем кювету при помощи диафрагмы, доводят стрелку гальванометра до того же деления и отмечают показания шкалы диафрагмы. Измеряют поглощение остальных растворов и по полученным данным строят калибровочный график в системе концентрация — деления шкалы диафрагмы.

Одноплечие фотоколориметры находят небольшое применение в практике фотометрического анализа; значительно более распространены двуплечие фотоколориметры.

Работу дифференциальным способом на двуплечих фотоколориметрах типа ФЭК можно проводить в том случае, если в приборе имеются выводы для внешнего гальванометра, так как гальванометр, вмонтированный в прибор, является не измерительным, а нулевым прибором. При работе этим способом в правый и левый поток устанавливают кюветы, заполненные раствором, и при помощи регулировочных клиньев измерительный гальванометр устанавливают на нуль. Затем правую кювету заменяют кюветой с одним из приготовленных стандартных растворов и отмечают отклонение стрелки гальванометра. Повторяют отсчет несколько раз и берут среднее значение отклонения. Затем повторяют эту операцию со следующим стандартным раствором. По значениям концентраций и отклонению

гальванометра строят калибровочный график в системе концентрация — показания гальванометра.

В этом способе гальванометр играет роль измерительного прибора, и он должен быть особенно чувствительный.

Перед определением нулевым способом включают осветитель фотоколориметра, устанавливают светофильтр и через 10—15 минут начинают измерения. В правый и левый световой поток устанавливают кюветы с фоном, при помощи регулировочных клиньев устанавливают стрелку гальванометра на нуль, переключают чувствительность гальванометра и проверяют установку при большей чувствительности. Затем заменяют кювету в правом световом потоке кюветой со стандартным раствором и при помощи измерительного барабана приводят стрелку гальванометра снова в нулевое положение, отсчитывают показания по шкале диафрагмы. Отсчет производят по оптической плотности или коэффициенту светопропускания. Способы отсчета описываются в инструкциях к приборам.

При работе дифференциальным способом может быть использован гальванометр или специальный индикатор, вмонтированный непосредственно в фотоколориметр.

К косвенному методу фотометрического определения относится метод фотометрического титрования. Он проводится в приборе типа ФЭТ-УНИИЗ — это простейший одноплечий фотоколориметр, в котором в качестве кювет служит стакан, снабженный магнитной мешалкой и бюреткой для титрования. Луч света от осветителя проходит через боковую стенку стакана и попадает на фотоэлемент, фототок которого регистрируется измерительным гальванометром. Процесс фотометрического титрования прост и достаточно подробно описан выше. В некоторых случаях можно не строить графика титрования, а визуально отмечать момент скачка стрелки гальванометра. При достаточно навыке точка эквивалентности определяется весьма точно.

Применение фотометрического метода ограничено определенным интервалом концентраций, в области которого обычно не наблюдается сильных отклонений от закона Бугера — Ламберта — Бера. Повышение определяемых концентраций может быть достигнуто использованием дифференциального спектрофотометрического метода. В этом методе окраска исследуемого раствора сравнивается не с окраской фона, а с окраской стандартного раствора, концентрация которого близка к концентрации определяемого раствора. Можно легко показать, что в этом случае калибровочный график не начинается от начала координат, а отсекает некоторые отрезки на оси концентраций. На рис. II-40 приведены калибровочные графики для определения железа в виде сульфосалицилатного комплекса. Кривая 1 снята

с фоном в качестве раствора сравнения, кривая 2 с раствором сравнения концентрацией 0,115 мг/50 мл и кривая 3 с раствором сравнения концентрацией 0,231 мг/50 мл. Как видно из рисунка, применение метода дифференциальной спектрофотометрии значительно расширяет предел определяемых концентраций.

В дифференциальном спектрофотометрическом методе можно использовать и метод добавок. В этом случае помещают в колбы, содержащие V известного раствора анализируемого вещества, в первую — V_a неизвестного раствора, в другую — V_b неизвестного раствора и в третью — $V_{ст}$ известного стандартного раствора концентрации $C_{ст}$. Последний раствор служит раствором сравнения, относительно которого измеряют оптические плотности первого D_1 и второго D_2 растворов. Для этих растворов составляют соответствующие уравнения:

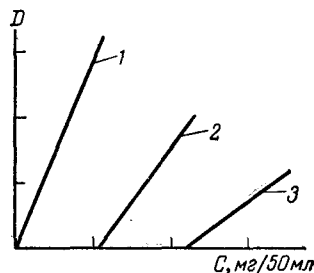


Рис. II-40. Калибровочные графики для определения железа в виде сульфосалицилатного комплекса дифференциальным спектрофотометрическим методом.

$$D_1 = \epsilon b \left(\frac{V_a C_x}{V} - \frac{V_{ст} C_{ст}}{V} \right)$$

$$D_2 = \epsilon b \left(\frac{V_b C_x}{V} - \frac{V_{ст} C_{ст}}{V} \right)$$

решая которые, получаем:

$$C_x = \frac{V_{ст} C_{ст} (D_2 - D_1)}{D_2 V_a - D_1 V_b} \quad (II-22)$$

Как будет показано ниже, дифференциальный спектрофотометрический метод обладает повышенной точностью по сравнению с обычным фотометрическим методом.

В практике фотометрического метода применяется также *термоспектрофотометрический метод анализа*. В этом методе используется изменение оптической плотности раствора окрашенного вещества под действием температуры и pH (рис. II-41). В зависимости от природы фотометрируемого вещества кривая зависимости оптической плотности от pH с изменением температуры может оставаться неизменной (кривая a), может сдвигаться в область повышенных pH (кривая b) или в область пониженных pH (кривая $в$). Это может быть использовано для разделения веществ, обладающих максимумом поглощения при близких длинах волн и почти одинаковым pH. На рис. II-42 в качестве примера приведены кривые оптической плотности растворов окрашенных соединений алюминия и галлия с алюмином в зависимости от pH при разных температурах. При 20°C максимум поглощения обоих растворов возникает при близком

значении pH и поэтому раздельное определение этих веществ невозможно. При повышении температуры максимум поглощения соединения алюминия сдвигается очень немного в сторону

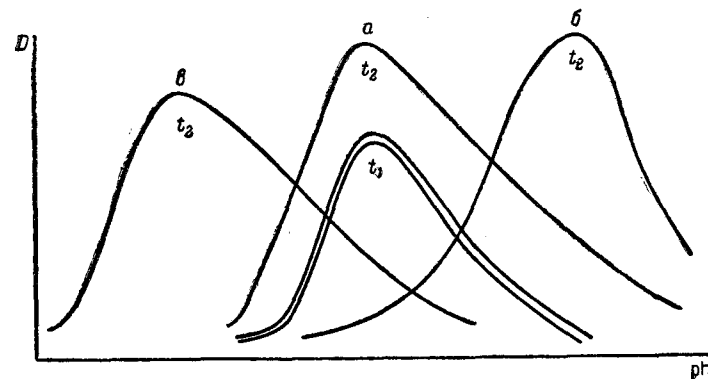


Рис. II-41. Кривые зависимости оптической плотности растворов от pH при разных температурах.

меньших значений pH, а максимум соединения галлия сдвигается очень сильно. Определяя теперь разность оптических

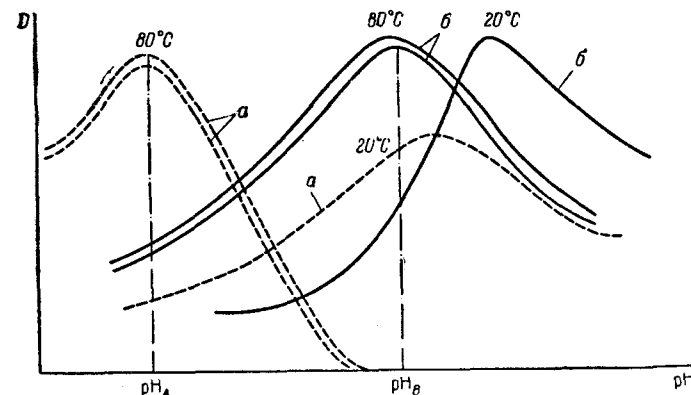


Рис. II-42. Кривые зависимости оптической плотности растворов от pH при разных температурах:
 a — соединений галлия; $б$ — соединений алюминия.

плотностей в точках pH_A и pH_B при 80 и 20°C, можно составить два уравнения, решая которые можно определить концентрации алюминия и галлия в исследуемом растворе. Этот метод требует строгого термостатирования исследуемых растворов и строгого соблюдения их pH.

Одной из важных областей применения фотометрического анализа является определение концентрации водородных ионов, или определение pH растворов.

При определении pH пользуются методами с применением следующих реагентов:

- 1) двухцветный индикатор и буферный раствор;
- 2) двухцветный индикатор без буферного раствора;
- 3) одноцветный индикатор без буферного раствора.

Все эти методы могут быть использованы в визуальной колориметрии и в фотометрическом анализе. Первые два метода чаще применяют в визуальной колориметрии, а последний в фотометрическом анализе.

Для определения pH по первому методу применяют набор индикаторов с разными интервалами перехода (табл. II-8).

Таблица II-8. Двухцветные индикаторы

Название	Интервал перехода pH	Изменение окраски индикатора
Тимоловый синий	1,2—2,8	Красная — желтая
Бромфеноловый синий	3,0—4,6	Желтая — синяя
Метиловый красный	4,4—6,2	Красная — желтая
Бромтимоловый синий	6,0—7,6	Желтая — синяя
Крезоловый красный	7,2—8,8	Желтая — красная
Крезолфталеин	8,2—9,8	Бесцветная — красная

Испытывая последовательно каждым из этих индикаторов исследуемый раствор, определяют ориентировочно концентрацию ионов водорода в нем. Для этой же цели можно с успехом использовать специальные индикаторные бумажки, меняющие свою окраску в широком интервале pH. Затем уже точно определяют pH следующим образом: выбирают соответствующий ряд буферных растворов и добавляют одинаковые количества индикаторов в буферные и в исследуемый растворы. Сравнивая интенсивности окраски, находят, с окраской какого буферного раствора совпадает окраска исследуемого раствора. Растворы с одинаковой интенсивностью окраски имеют одинаковые значения pH.

По второму методу определения pH с этими же индикаторами, но без буферных растворов, используют свойство индикаторов в определенном интервале pH изменять окраску так, что каждому оттенку окраски соответствует определенный pH.

Для определения оттенков в две пробирки с кислой и основной средами добавляют различные количества индикатора и наблюдают свет, проходящий через обе пробирки. Окраска проходящего света зависит от соотношения концентраций индикато-

ров в кислой и щелочной средах. Меняя ее, можно получить оттенки, соответствующие разным значениям pH.

Например, для метилового красного можно составить следующую шкалу:

Объем раствора индикатора, мл

в кислой среде . . .	9	8,5	8	7	6	5	4	3	2	1
в щелочной среде . .	1	1,5	2	3	4	5	6	7	8	9
pH	4,05	4,25	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4	5,6	5,9

Для определения концентрации ионов водорода по третьему методу применяют одноцветные индикаторы. Эти индикаторы бесцветны в кислой среде и окрашены в щелочной среде. Ряд одноцветных индикаторов приведен в табл. II-9.

У этих индикаторов в соответствующих интервалах pH изменяется оптическая плотность. На рис. II-43 представлена кривая изменения окраски для *n*-нитрофенола в зависимости от концентрации ионов водорода. При составлении графика поглощение щелочного, наиболее интенсивно окрашенного раствора принято равным единице. Как видно из рис. II-43, относительное поглощение зависит от концентрации ионов водорода. Если приготовить растворы, содержащие разные количества индикаторов, то интенсивность окраски таких растворов будет различна, что соответствует различным значениям pH.

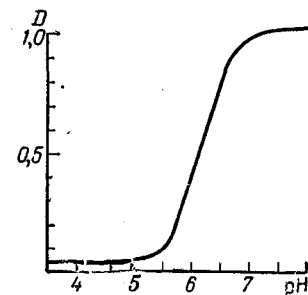
Рис. II-43. Кривая изменения окраски *n*-нитрофенола в зависимости от pH растворов.

Таблица II-9. Одноцветные индикаторы

Название	Интервал перехода pH	Окраска в щелочной среде
α -Динитрофенол	2,8—4,4	Желтая
γ -Динитрофенол	4,0—5,4	»
<i>n</i> -Нитрофенол	5,6—6,7	»
<i>m</i> -Нитрофенол	6,8—8,4	»
Фенолфталеин	8,2—10,0	Красная

Ниже приведены значения pH растворов, содержащих различные объемы 0,1 н. раствора карбоната натрия, и *n*-нитрофенола:

Объем раствора индикатора, мл	4,05	3,0	2,0	1,4	0,94	0,63	0,40	0,25
Объем раствора Na_2CO_3 , мл	2,95	4,0	5,0	5,6	6,06	6,27	6,60	6,75
pH	7,0	6,8	6,6	6,4	6,2	6,0	5,8	5,6

Добавляя к исследуемым растворам по 1 мл раствора индикатора, сравнивают полученную окраску с окраской данного ряда и по совпадающим окраскам находят значение рН исследуемых растворов.

Особо точные результаты определения рН могут быть получены с применением спектрофотометра.

Фотометрические реакции описаны почти для всех катионов и анионов, в подавляющем большинстве эти реакции обладают высокой чувствительностью. Многие реагенты дают фотометрические реакции с рядом ионов. В качестве примера в табл. II-10 приведены данные для реакций алюминона с различными ионами.

Таблица II-10. Условия реакции алюминона с разными ионами

Ион	Интервал рН взаимод. действия	Окраска аналитической формы	Чувствительность, мкг/мл	Ион	Интервал рН взаимод. действия	Окраска аналитической формы	Чувствительность, мкг/мл
MoO_4^{2-}	1—4	Малиновая	25	Cu^{2+}	4—9	Малиновая	0,5
Cr^{3+}	2—5,5	Красная	25	Be^{2+}	4—9	Красная	0,25
Th^{IV}	2—7	Розовая	2	Pb^{2+}	6—9	»	—
Sn^{2+}	2—7	»	—	Co^{2+}	7—9	»	50
VO^{2+}	2—7	Малиновая	0,1	Zn^{2+}	7—9	»	—
UO_2^{2+}	2—7	То же	2,5	Mn^{2+}	7—9	»	—
Al^{3+}	2—9	»	0,05	Cd^{2+}	7—9	»	—
Fe^{3+}	2—9	Фиолетовая	0,5	Ni^{2+}	9—11	»	0,5
Ce^{3+}	2—9	Красная	—	Mg^{2+}	9—11	»	0,5
Ti^{IV}	2—11	»	1,25				

Как видно из табл. II-10, алюминон способен давать окрашенные соединения с большим числом ионов, но регулируя рН среды, можно определять одни ионы в присутствии других. Например, молибден и хром могут быть определены в кислой среде в присутствии кобальта, цинка, никеля и некоторых других ионов. Помимо регулирования рН для фотометрического определения одного иона в присутствии других широко применяются реакции маскировки.

Определению ванадия при помощи алюминона мешают железо и хром, обычные спутники ванадия в сталях. Для опреде-

ления ванадия в присутствии больших количеств железа и хрома последние связывают тиогликолевой кислотой в комплекс бледно-зеленого цвета и на этом фоне определяют ванадий по малиновой окраске с алюминоном. В литературе описано большое число реактивов, в основном органических, на отдельные ионы. Так, описано 16 различных азокрасителей, дающих реакцию с палладием.

Ошибки. Анализируя ошибки, возникающие при использовании визуальных колориметрических методов, можно сказать следующее. Применение метода стандартных серий, связанного с чувствительностью человеческого глаза к близким окраскам, дает ошибки порядка 15—20%. При применении метода дублирования ошибка связана с точностью отсчета по бюретке (1—3%) и той же величиной ошибки сравнения окрасок (15—20%). В методе уравнивания сравнение окрасок значительно облегчается и ошибка составляет около 4—8%. Таким образом, во всех колориметрических методах одним из основных источников ошибок является ошибка, возникающая при уравнивании окрасок. Поэтому особое внимание следует уделить условиям работы и предупреждению утомляемости глаза. Как упоминалось выше, значительные ошибки может дать неправильная подготовка проб к колориметрическому анализу. Отступления от метода подготовки пробы могут вызвать изменения окраски и, следовательно, ошибку определения. Эта категория ошибок одинаково влияет на определение при всех колориметрических методах. В большинстве случаев ошибка при отборе проб и взятии навесок меньше ошибок при всех последующих операциях и ею можно пренебрегать.

При фотометрическом анализе ошибка отсчета по шкале фотокolorиметра сильно зависит от предела измеряемой оптической плотности. На рис. II-44 приведен график зависимости относительной ошибки в процентах от значения оптической плотности. Как видно из графика, наименьшая ошибка наблюдается при оптической плотности в пределах 0,2—1,2. В этих пределах и рекомендуется строить калибровочный график и вести определения. Подбор указанного интервала оптических плотностей можно осуществить подбором кюветы для измерения и подбором раствора сравнения. Поэтому ошибка в методе:

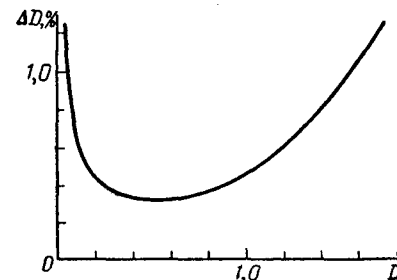
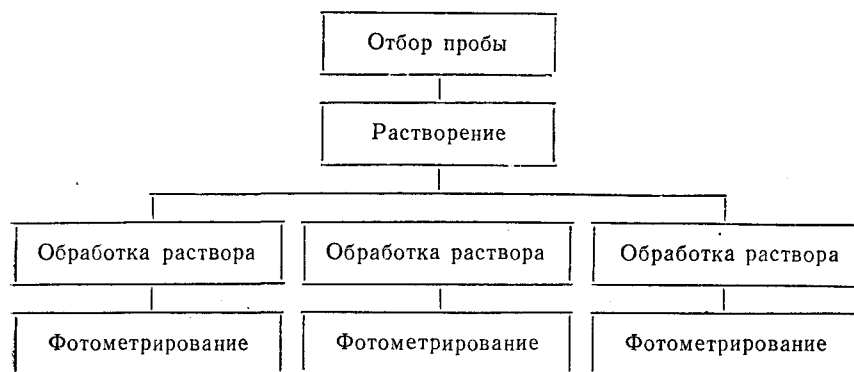


Рис. II-44. Зависимость относительной ошибки фотометрического анализа от оптической плотности.

дифференциальной фотометрии значительно меньше, чем в обычном фотометрическом анализе.

В подавляющем большинстве главными источниками ошибок при фотоколориметрических определениях являются операции подготовки раствора к фотометрированию. Поэтому можно рекомендовать после отбора и растворения пробы делить раствор на 3 части, с каждой из которых проводить все операции, предшествующие фотометрированию, и само фотометрирование. Схема наиболее рационального проведения параллельных фотометрических анализов приведена ниже:



ЛИТЕРАТУРА

- Сендэл Е. Б. Колориметрическое определение следов металлов. Пер. с англ. под ред. В. Н. Прусакова. М., «Мир», 1964. 902 с.
 Бабко А. К., Филипенко А. Т. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. М., «Химия», 1968. 386 с.
 Коренман И. М. Фотометрический анализ. Методы определения органических веществ. М., «Химия», 1970. 342 с.
 Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам. М., «Химия», 1968. 378 с.
 Кеслер И. Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе. Пер. с нем. под ред. М. М. Кусанова. М., «Мир», 1964. 286 с.

НЕФЕЛОМЕТРИЧЕСКИЙ И ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ

§ 1. ТЕОРИЯ НЕФЕЛОМЕТРИЧЕСКОГО И ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДОВ

В нефелометрическом и турбидиметрическом методах анализа использованы явления рассеяния или поглощения света твердыми или коллоидными частицами, находящимися в жидкой фазе во взвешенном состоянии.

Нефелометрическим методом анализа (нефелометрией) называют метод, основанный на измерении интенсивности светового потока, рассеянного твердыми частицами, находящимися в растворе во взвешенном состоянии.

Турбидиметрическим методом анализа (турбидиметрией) называют метод, основанный на измерении интенсивности потока, прошедшего через раствор, содержащий взвешенные частицы. Интенсивность уменьшается вследствие поглощения и рассеяния светового потока.

Рассеяние и поглощение света растворами, содержащими взвешенные частицы. Как указывалось в гл. II, свет, проходящий через раствор, отражается от достаточно крупных частиц, находящихся в растворе. Поэтому приведенное уравнение (II-1) принимает вид:

$$I_0 = I_r + I_t \quad (\text{III-1})$$

Значения обоих членов уравнения зависят от концентрации взвешенных частиц в растворе. Интенсивность рассеянного света I_r измеряется в нефелометрии, а ослабленного проходящего света I_t в турбидиметрии.

Интенсивность потока, рассеиваемого небольшими частицами, подчиняется уравнению Рэлея:

$$I_r = I_0 \left[\frac{n_1^2 - n^2}{n^2} \cdot \frac{NV^2}{\lambda^4 r^2} (1 + \cos^2 \beta) \right] \quad (\text{III-2})$$

где n_1 и n — коэффициенты преломления частиц и среды;

N — общее число частиц;

V — объем частицы;

λ — длина волны падающего света;

r — расстояние до наблюдателя;

β — угол, образованный падающим и рассеянным светом.

При нефелометрических исследованиях величины n , n_1 , r и β остаются постоянными, и поэтому уравнение Рэлея может быть

написано в упрощенном виде:

$$I_r = I_0 K \frac{NV^2}{\lambda^4} \quad (\text{III-3})$$

где K — коэффициент пропорциональности.

Из уравнения (III-3) следует, что интенсивность рассеянного светового потока пропорциональна числу дисперсных частиц, т. е. концентрации определяемого вещества. На интенсивность рассеянного светового потока влияют не только количество, но и размеры частиц — обстоятельство, значительно усложняющее практическое выполнение нефелометрического анализа. Наконец, множитель $1/\lambda^4$ показывает, что интенсивность рассеянного света быстро возрастает с уменьшением длины волны. Если анализируемую суспензию освещают белым светом, то в результате значительно большего рассеяния коротких волн рассеянный свет кажется голубым, в то время как проходящий свет имеет красноватый оттенок.

При турбидиметрических измерениях интенсивность прошедшего светового потока I_t может быть определена по уравнению

$$\lg \frac{I_0}{I_t} = k \frac{Cbd^3}{d^4 + \alpha\lambda^4} \quad (\text{III-4})$$

где I_0 — интенсивность падающего светового потока;

I_t — интенсивность светового потока, прошедшего через раствор;

C — концентрация поглощающих частиц в растворе;

b — толщина поглощающего слоя раствора;

d — средний диаметр поглощающих частиц;

k и α — константы, зависящие от природы суспензии и метода измерения;

λ — длина волны.

При постоянных значениях d , λ , k и α получаем:

$$\lg \frac{I_0}{I_t} = kbc \quad (\text{III-5})$$

Таким образом, основное уравнение турбидиметрии имеет вид, аналогичный уравнению Бугера — Ламберта — Бера:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-kbc} \quad (\text{III-6})$$

где k — молярный коэффициент мутности раствора.

Условия работы. При нефелометрическом и турбидиметрическом анализе необходимо соблюдать ряд условий, определяющих успешность работы.

1. Вследствие того что при работе этими методами обычно применяют сильноразбавленные растворы, получаемые осадки, вернее взвеси, должны иметь ничтожную растворимость.

2. Как видно из приведенных уравнений, значения рассеянного и поглощенного света зависят от размеров частиц, находящихся в растворе. Следовательно, получение правильных результатов при анализе суспензий зависит от методики получения суспензий и от воспроизводимости их оптических свойств. На раз-

меры частиц и оптические свойства суспензии влияют следующие факторы: 1) концентрация ионов, образующих осадок; 2) отношение между концентрациями смешиваемых растворов; 3) порядок смешивания растворов; 4) скорость смешивания; 5) время, требуемое для получения максимальной мутности; 6) стабильность дисперсии; 7) присутствие посторонних электролитов; 8) присутствие неэлектролитов; 9) температура; 10) наличие защитных коллоидов.

Таким образом, изучение всех этих факторов и стандартизация условий подготовки вещества к нефелометрическому определению необходимы для правильной работы.

3. Взвеси должны быть стойкими во времени, т. е. не оседать в течение достаточно длительного времени. Для увеличения стойкости взвесей часто применяют защитные коллоиды.

Все эти ограничения приводят к тому, что нефелометрические и турбидиметрические методы оказываются менее точными, чем описанные выше фотометрические. В практике аналитической химии они используются только в тех случаях, когда определяемые ионы или вещества нельзя определить фотометрическими методами, например сульфаты и хлориды, которые не дают устойчивых окрашенных соединений.

В некоторых случаях турбидиметрические определения проводятся методом стандартных серий, описанным в гл. II. Однако необходимость создания постоянных условий определения делают этот метод очень неточным, полуколичественным. На более точные результаты и в турбидиметрии, и в нефелометрии дают фотометрические методы измерения интенсивности света в различных вариантах.

Довольно широко применяется метод турбидиметрического титрования. При этом могут быть использованы только такие реакции, которые протекают быстро, например реакции образования хлорида серебра или сульфата бария, и не могут быть использованы реакции, проведение которых требует сложных операций.

§ 2. АППАРАТУРА

Для полуколичественного турбидиметрического метода с применением стандартных серий можно использовать колориметрические пробирки, описанные в гл. II. Наблюдение мутности исследуемого и стандартного растворов ведут вдоль оси пробирки.

Для точных нефелометрических и турбидиметрических исследований применяют *нефелометры* или *турбидиметры*, построенные по принципу визуальных или фотоэлектрических колориметров, описанных в гл. II.

На рис. III-1 показана схема нефелометра НФМ. Мощный световой поток от электрической лампы 1 напряжением 8 В

проходит сквозь светофильтр 2 и попадает на стеклянную пластинку 3. Часть светового потока отражается от этой пластинки и попадает на стеклянный рассеиватель 6, а часть этого потока попадает в кювету 4, заполненную исследуемым раствором. Световой поток, выходящий из кюветы, гасится в ловушке света 5. Отраженная частицами, находящимися в растворе, часть светового потока проходит через линзу 7', уравнительную диафрагму

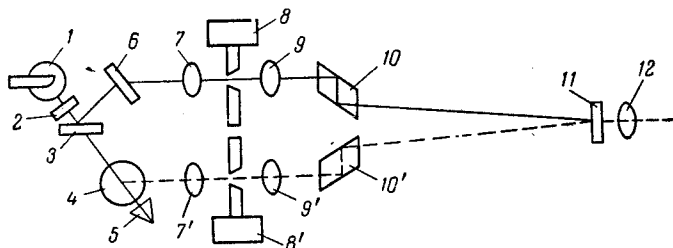


Рис. III-1. Схема нефелометра НФМ:

1 — электрическая лампа; 2, 11 — светофильтры; 3 — стеклянная пластинка; 4 — кювета с исследуемым раствором; 5 — ловушка света; 6 — стеклянный рассеиватель; 7, 7', 9, 9' — линзы; 8, 8' — уравнительные диафрагмы; 10, 10' — ромбические призмы; 12 — окуляр.

8', линзу 9' и при помощи ромбической призмы 10' направляется через светофильтр 11 в окуляр 12, освещая одну половину оптического поля. Световой поток от рассеивателя 6 проходит такой же путь через линзу 7, уравнительную диафрагму 8, линзу 9, ромбическую призму 10, светофильтр 11 и попадает в окуляр 12, освещая вторую половину оптического поля. Изменением размеров щели уравнительных диафрагм 8 и 8' можно добиться уравнивания световых потоков — оптического равновесия.

При работе с этим прибором исследуемый раствор наливают в кювету 4, устанавливают барабаны уравнительных диафрагм 8 и 8' на нуль и при помощи сменных рассеивателей 6 добиваются близких интенсивностей световых потоков. После этого световые потоки уравнивают при помощи уравнительных диафрагм 8 и 8'. Проведя подобные измерения для ряда растворов, содержащих определенные концентрации исследуемого вещества, строят калибровочный график зависимости показаний уравнительной диафрагмы от концентрации растворов. Используя этот график, определяют по показаниям уравнительной диафрагмы неизвестные концентрации растворов.

Для турбидиметрических определений растворов, содержащих взвешенные устойчивые частицы, может быть использован фотоколориметр-нефелометр ФЭК-Н-54. Работа на нем при турбидиметрических измерениях не отличается от работы при фото-

Ошибка при проведении нефелометрических измерений, достигающая 10—15%, складывается из ошибки проведения самого измерения и ошибки при подготовке раствора к анализу.

Правила работы с нефелометрами аналогичны правилам работы с колориметрами.

Нефелометрический метод анализа применяется в аналитической химии и техническом анализе довольно редко из-за трудности получения стабильных взвесей с постоянным размером частиц.

Особенно интересен метод турбидиметрического титрования, здесь турбидиметр используется в качестве индикаторного прибора, с помощью которого устанавливают точку эквивалентности. По мере титрования, сопровождающегося образованием в растворе осадка в виде устойчивой мути, светопоглощение увеличивается, а после окончания процесса осаждения за точкой эквивалентности становится постоянным.

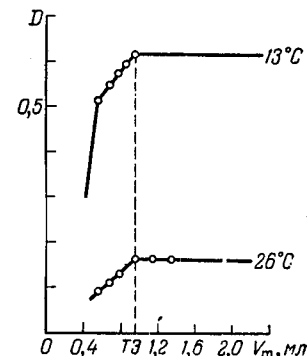


Рис. III-2. Кривые турбидиметрического титрования.

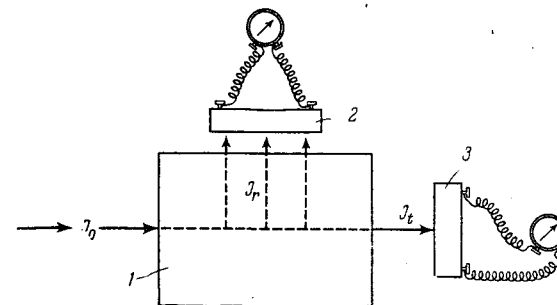


Рис. III-3. Схема фотонепелометрических и фототурбидиметрических измерений:
1 — кювета; 2 — фотонепелометр; 3 — фототурбидиметр.

На рис. III-2 приведен график турбидиметрического титрования ионов магния фосфатом натрия. Точка эквивалентности определяется достаточно четко.

Можно применять комбинированный метод исследования, измеряя одновременно интенсивность света, рассеянного частицами, находящимися в растворе (фотонепелометрические измерения), и ослабление света, проходящего через раствор (фототурбидиметрические измерения). Расположение приборов при этих исследованиях показано на рис. III-3.

§ 1. ТЕОРИЯ РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА

Рефрактометрические методы анализа основаны на определении показателя (коэффициента) преломления исследуемого вещества.

Если луч света переходит из одной среды в другую, то он частично отражается от поверхности раздела, а частично переходит во вторую среду, изменяя при этом свое первоначальное направление, т. е. преломляясь.

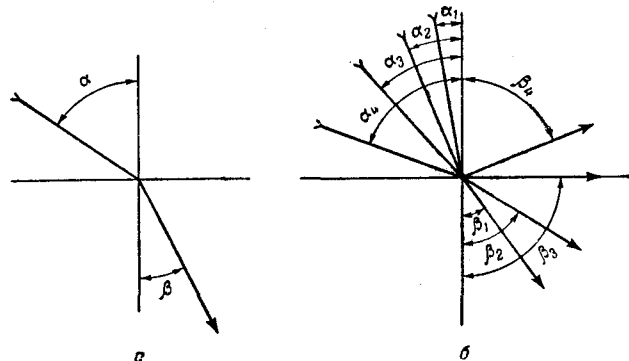


Рис. IV-1. Преломление света (а) и полное внутреннее отражение (б).

Показателем (коэффициентом) преломления (n) называют отношение синуса угла падения луча света к синусу угла его преломления (рис. IV-1, а):

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = n \quad (IV-1)$$

Если луч света переходит из вакуума или из воздуха в другую среду, то угол падения всегда больше угла преломления. Если луч света переходит из среды более преломляющей, в среду менее преломляющую, то угол падения оказывается меньше угла преломления и приведенная выше формула принимает вид:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{1}{n} \quad (IV-2)$$

При увеличении угла падения изменяется соотношение между долей световой энергии, переходящей в другую среду, и долей световой энергии, отраженной от поверхности раздела. Например, при переходе светового луча из стекла в воздух, в зависимости от угла падения, угол преломления и доля отраженного света изменяются следующим образом:

Угол падения	10°	20°	30°	39°	40°
Угол преломления	15° 40'	32°	51°	79°	90°
Доля отражения света, % . .	4,7	5,0	6,8	36,0	100,0

При угле падения 40° и выше луч света полностью отражается от поверхности раздела. Этот угол называется *углом полного внутреннего отражения* (рис. IV-1, б).

Из формулы (IV-2), если $\sin \beta = 1$, получаем:

$$\sin \alpha' = \frac{1}{n} \quad n = \frac{1}{\sin \alpha'} \quad (IV-3)$$

где α' — угол полного внутреннего отражения.

Следовательно, зная угол полного внутреннего отражения, можно определить значение показателя преломления. Этот способ определения показателя преломления вещества используется во многих конструкциях рефрактометров.

Проведение рефрактометрических исследований в вакууме встречает большие затруднения, и поэтому большая часть исследований проводится в воздухе. Показатель преломления воздуха относительно пустоты невелик 1,00027. Поэтому при измерениях показателя преломления с точностью до третьего знака после запятой поправкой на показатель преломления воздуха можно пренебречь, при исследованиях с точностью до 4 знака следует вводить поправку, определяя истинный коэффициент преломления $n_{ист}$ по уравнению:

$$n_{ист} = 1,0003n_{изм}$$

где $n_{изм}$ — коэффициент преломления, измеренный в воздухе.

При более точных измерениях необходимо учитывать влияние на показатель преломления воздуха давления и температуры по формуле, приведенной ниже.

Для особо точных измерений показателя преломления используется другой принцип определения — интерферометрический. В этом способе два пучка света пропускают через одинаково преломляющие среды, наблюдая при этом интерференционную картину. Другую пару пучков света пропускают через различные преломляющие среды, вследствие различной скорости света в этих средах наблюдаемая картина интерференции будет уже иной, сдвинутой относительно ранее наблюдаемой. Сдвиг интерференционных полос пропорционален разности показателей преломления сред. Интерферометрическим методом можно очень точно определить не абсолютное значение показателя преломления, а только разницу между показателями преломления двух исследуемых сред.

Этот метод применим в тех случаях, когда показатели преломления незначительно изменяются с изменением концентрации вещества или когда показатели преломления исследуемых веществ отличаются друг от друга не более чем на 0,01.

Показатель преломления, согласно законам оптики, зависит от скорости распространения света в пустоте и данной среде:

$$n = \frac{v_{\text{ср}}}{v_n}$$

где $v_{\text{ср}}$ — скорость распространения света в пустоте;
 v_n — скорость распространения света в данной среде.

Электromагнитная теория света Максвелла связывает показатель преломления с диэлектрической проницаемостью ϵ среды уравнением

$$\epsilon = n^2$$

Диэлектрическая проницаемость зависит от поляризации молекулы, ее дипольных моментов. Таким образом и коэффициент преломления отражает особенности строения молекулы исследуемого вещества.

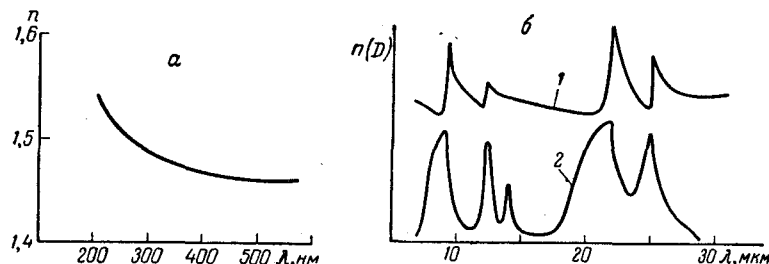


Рис. IV-2. Зависимость показателя преломления n от длины волны λ для кварца:

a — кривая для области $\lambda = 200\text{--}600$ нм; b — кривые для инфракрасной области; 1 — кривая показателя преломления; 2 — кривая пропускания.

Показатель преломления вещества зависит также от ряда других факторов. Прежде всего он зависит от длины волны падающего света: например, для кварца зависимость n от λ представлена на рис. IV-2, a . Как видим, с увеличением длины волны показатель преломления уменьшается. Подобные кривые можно получить и для других преломляющих веществ.

Однако для многих кристаллических веществ наблюдается аномальный ход изменения показателей преломления с изменением длины волны. На рис. IV-2, b приведены кривая изменения показателя преломления того же кварца, но в далекой инфракрасной области и кривая пропускания его в той же области. Как видно из рисунка, аномальное изменение показателя преломления наблюдается в области максимумов по кривой пропускания. Для показателей преломления всегда необходимо

указывать, какой длине волны они соответствуют. Обычно показатели преломления определяют для следующих длин волн:

Линия	Длина волны, нм	Обозначение
Желтая линия натрия (линия D) . .	$\lambda_D = 589$	n_D
Красная линия водорода (линия C) . .	$\lambda_C = 656$	n_C
Синяя линия водорода (линия F) . .	$\lambda_F = 486$	n_F
Фиолетовая линия водорода (линия G)	$\lambda_G = 434$	n_G

Как уже указывалось, показатель преломления связан с диэлектрической проницаемостью вещества, однако следует учитывать, что показатель преломления обычно измеряют для длин волн порядка 10^2 нм, а диэлектрическую проницаемость — при метровых длинах волн. Поэтому в рефрактометрии часто используют показатель преломления n_∞ , отвечающий бесконечно большой длине волны, значение n его определяют экстраполяцией до очень больших длин волн. Расхождения между n_D и n_∞ обычно не превышают нескольких процентов, например для бензола $n_D = 1,501$, а $n_\infty = 1,511$. Однако для некоторых жидкостей это расхождение может быть весьма значительно*.

Важной величиной, характеризующей свойства вещества, является дисперсия — зависимость показателя преломления от длин волны света. Мерой дисперсии служит разность между значениями показателей преломления, измеренных при различных длинах волн. В практике используют следующие виды дисперсии:

средняя дисперсия

$$\Delta_{FC} = (n_F - n_C) \cdot 10^4 \quad (\text{IV-4})$$

коэффициент дисперсии или число Аббе

$$\sigma_{FC} = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \quad (\text{IV-5})$$

удельная дисперсия

$$\delta_{FC} = \frac{n_F - n_C}{d} \cdot 10^4 \quad (\text{IV-6})$$

Показатель преломления зависит и от температуры, поэтому при рефрактометрических измерениях постоянство температуры

* Большая сводка показателей преломления приведена в «Справочнике химика». М., «Химия», 1965—66. В I томе даны показатели преломления для воды (с. 1029—1030), газов (с. 1036), органических веществ (с. 1031—1036); в III томе для смесей органических веществ (с. 735—736), растворов органических и неорганических веществ (с. 730—735); в V томе для минералов (с. 82—129) и стекол (с. 336).

играет очень важную роль. Ниже приведены значения n_D при различной температуре для некоторых веществ:

	n_D^{15}	n_D^{20}	n_D^{25}
Вода	1,33395	1,33300	1,33252
Раствор KCl (насыщенный)	1,36796	1,36853	1,36901
Воздух	1,000276	1,000272	1,000268

Показатель преломления газов зависит и от давления; например, показатель преломления воздуха при различных давлениях имеет следующие значения:

Давление, мм рт. ст. . . .	507	735	914
n_D	1,000653	1,000951	1,001186

Общая зависимость показателя преломления газа от температуры и давления может быть выражена формулой

$$(n - 1) = (n_0 - 1) \frac{P}{760} \left(\frac{1 + \gamma P}{1 + \alpha t} \right) \quad (IV-7)$$

где n — показатель преломления при давлении P и температуре t , °C;

n_0 — показатель преломления при нормальных условиях;

P — давление, мм рт. ст.;

α и γ — коэффициенты, зависящие от природы газа; для воздуха $\alpha = 3,67 \cdot 10^{-3}$, $\gamma = 7 \cdot 10^{-7}$.

Были сделаны многочисленные попытки найти величины, связанные с показателем преломления, которые не зависели бы от внешних факторов и отражали бы внутреннюю структуру вещества. Так, было предложено несколько формул для выражения удельной рефракции r и молекулярной рефракции R :

по Ньютоу — Лапласу

$$r = \frac{n^2 - 1}{d} \quad (IV-8)$$

по Лорентцу — Лоренцу

$$R = \frac{M}{d} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (IV-9)$$

по Гладстону — Дая

$$r = \frac{n - 1}{d} \quad (IV-10)$$

по Эйкману

$$R = \frac{M}{d} \cdot \frac{n^2 - 1}{n + 0,4} \quad (IV-11)$$

где M — масса вещества, численно равная его молекулярному весу;

d — плотность, г/см³.

Как следует из формул, удельная рефракция выражается в см³/г, а молекулярная рефракция — в см³. При расчетах по формуле Эйкмана результаты мало зависят от изменений температуры при анализе; формула Гладстона — Дая лучше других отвечает правилу аддитивности. Формулу Ньютона — Лапласа используют сравнительно редко. Наиболее широко применяется формула Лорентца — Лоренца. Она достаточно точно отвечает правилу аддитивности молекулярной рефракции; рассчитанные по этой формуле

результаты мало зависят от изменений температуры, давления и агрегатного состояния вещества во время анализа.

Правило аддитивности молекулярной рефракции заключается в следующем: сумма атомных рефракций элементов, входящих в соединение, равна молекулярной рефракции этого соединения; молекулярная рефракция смеси равна сумме молекулярных рефракций составных частей этой смеси.

Атомные рефракции* (R) для некоторых элементов приведены в табл. IV-1.

Таблица IV-1. Атомные рефракции по Фогелю

Атом	R_C	R_D	R_F	R_∞
H	1,028	1,028	1,043	1,001
C	2,572	2,591	2,601	2,540
O (в эфирах)	1,753	1,764	1,786	1,715
Cl	5,821	5,844	5,918	5,700

Наряду с измерением атомных рефракций в практике рефрактометрических исследований достаточно широко применяют измерение рефракций связей. При этом учитываются силы взаимодействия атомов в молекулах. Некоторые значения рефракций связей** приведены в табл. IV-2.

Таблица IV-2. Рефракции связей по Фогелю

Связь	R_C	R_D	R_F	Связь	R_C	R_D	R_F
$\equiv C-C \equiv$	1,286	1,296	1,301	$\equiv C=O$	3,30	3,32	3,36
$\equiv C-H$	1,669	1,676	1,693	$-O-H$ (в спиртах)	1,65	1,66	1,67
$=C=C=$	4,12	4,17	4,28	$=N-N$	1,76	1,76	1,79
$\equiv C-Cl$	6,48	6,51	6,58				

Сделаны попытки вычисления рефракции ионных связей, однако такие расчеты достаточно сложны и поэтому практически не применяются.

С помощью таблиц атомных рефракций и рефракций связей можно рассчитывать молекулярные рефракции сложных соединений. Например, молекулярную рефракцию метилового спирта можно рассчитать по рефракции входящих в состав молекулы этого спирта атомов или по рефракции связей в молекуле:

по рефракции атомов

$$R_C + 4R_H + R_O = 2,59 + 4 \cdot 1,03 + 1,61 = 8,31$$

по рефракции связей

$$3R_{C-H} + R_{C-O} + R_{O-H} = 3 \cdot 1,68 + 1,46 + 1,66 = 8,16$$

* Полные таблицы атомных рефракций приведены в I томе «Справочника химика». М., «Химия». 1971. См. с. 391—395.

** Более полная таблица рефракций связей помещена в I томе «Справочника химика». М., «Химия», 1971. См. с. 396—397.

Экспериментально определенная молекулярная рефракция для метилового спирта равна 8,06. Как видим, сходимость достаточно хорошая.

Молекулярная рефракция хорошо отражает все процессы, происходящие с веществом. Например, для димера уксусной кислоты молекулярная рефракция до 190°C равна 13,41, при более высокой температуре она становится равной 13,21. Это связано с тем, что при 190°C димер уксусной кислоты деполимеризует. Молекулярная рефракция отражает также особенности кристаллического строения вещества. Так, R для карбоната кальция изменяется в зависимости от кристаллической структуры, для арагонита она равна 12,36, а для кальцита 12,61. Для α -формы иодида цезия $R = 25,14$, а для β -формы — 24,27. Для транс-соединений значение R всегда выше, чем для цис-соединений. Например, для эфира транс-коричной кислоты $R = 54,27$, а для эфира цис-коричной кислоты — 53,14.

В гомологических рядах органических соединений наблюдается закономерное изменение молекулярной рефракции. Для ряда кислот имеем следующие значения R :

	НСООН	CH ₃ COOH	C ₂ H ₅ COOH	C ₃ H ₇ COOH	C ₄ H ₉ COOH
R_n	8,37	12,75	17,16	21,65	26,09
$R_{n+1} - R_n$	4,38	4,41	4,49	4,44	

Разница между соседними членами гомологического ряда почти одинакова и соответствует рефракции группы CH₂. Следует отметить, что в ряде случаев, особенно для сложных органических соединений, между найденным и рассчитанным значениями молекулярной рефракции может наблюдаться различие. Например, для пятичленных колец типа фурановых, тиофеновых, пирольных экспериментальное значение R ниже рассчитанного, а для колец типа бензольных значение R , наоборот, завышено.

Молекулярная рефракция широко используется для физико-химических расчетов, определения структуры вещества, связей в молекулах, идентификации органических веществ.

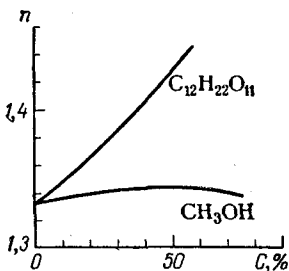


Рис. IV-3. Калибровочные кривые для рефрактометрических определений CH₃OH и C₁₂H₂₂O₁₁.

В анализе, однако, чаще используют не молекулярные рефракции, а непосредственно показатели преломления. Для определения содержания сахара в растворе по показателю преломления пользуются кривой зависимости показателя преломления от содержания сахара C₁₂H₂₂O₁₁ (рис. IV-3). Между этими величинами существует почти прямолинейная зависимость. Однако такая зависимость соблюдается не всегда; для раствора метилового спирта CH₃OH кривая имеет иной вид (см. рис. IV-3). Воспользоваться этой кривой для определения содержания метилового спирта в растворе невозможно, так как изменение показателя преломления невелико.

Для тройных систем один показатель преломления не может однозначно определить состав системы. В этом случае для определения состава необходимы дополнительные параметры, в ка-

честве которых используют физико-химические величины: плотность, температуру кипения, поверхностное натяжение или некоторые химические показатели: иодное число, число омыления и т. д.

Примеры анализа тройных систем с использованием показателя преломления и другого свойства:

	Анализируемая система
Плотность	Вода — метанол — этанол
Температура плавления	Четыреххлористый углерод — толуол — дибромэтан
Вязкость	Циклогексан — циклогексанол — фенол
Диэлектрическая проницаемость	Хлороформ — метилацетат — метанол
Иодное число	Олеин — пальмитин — стеарин
Число омыления	Этилацетат — этанол — циклогексан
	Пропилацетат — пропанол — вода
Данные нейтрализации	Муравьиная кислота — пиридин — вода
	Уксусная кислота — метиланилин — вода

Свойства компонентов смеси, используемые для определения этих компонентов, должны достаточно сильно отличаться. Например, для смеси хлороформ — метилацетат — метанол по показателю преломления и диэлектрической проницаемости получаем следующие данные:

	Хлороформ	Метилацетат	Метанол
Показатель преломления	1,4486	1,3593	1,3293
Диэлектрическая проницаемость	4,7	6,68	37,9

Разница между этими показателями достаточно велика, и поэтому их можно использовать для анализа указанной смеси.

На рис. IV-4, а приведена тройная диаграмма для смеси воды с этанолом и метанолом. Для определения состава такой системы использована плотность (левая шкала) и показания рефрактометра (правая шкала). Сплошные линии на диаграмме соответствуют определенным значениям показаний рефрактометра, пунктирные — определенным значениям плотности. Каждому сочетанию плотности с показанием шкалы рефрактометра отвечает определенная точка диаграммы, т. е. определенный состав смеси. Например, если плотность равна 0,92, а показания шкалы рефрактометра 70 делений, то такому сочетанию соответствует смесь 30% этанола, 20% метанола и 50% воды. Таким образом, сочетания плотности и показаний рефрактометра однозначно определяют состав этой тройной смеси.

Подобные диаграммы могут быть построены и в обычной системе координат в виде системы кривых, отвечающих определенным значениям одной из физико-химических величин. Второй физико-химический показатель находят по оси ординат, а по

оси абсцисс находят содержание искомого компонента. Для установления содержания второго компонента смеси надо использовать другой такой же график, а третий компонент определить по разности. В качестве примера на рис. IV-4, б и в приведены графики для определения состава водного раствора

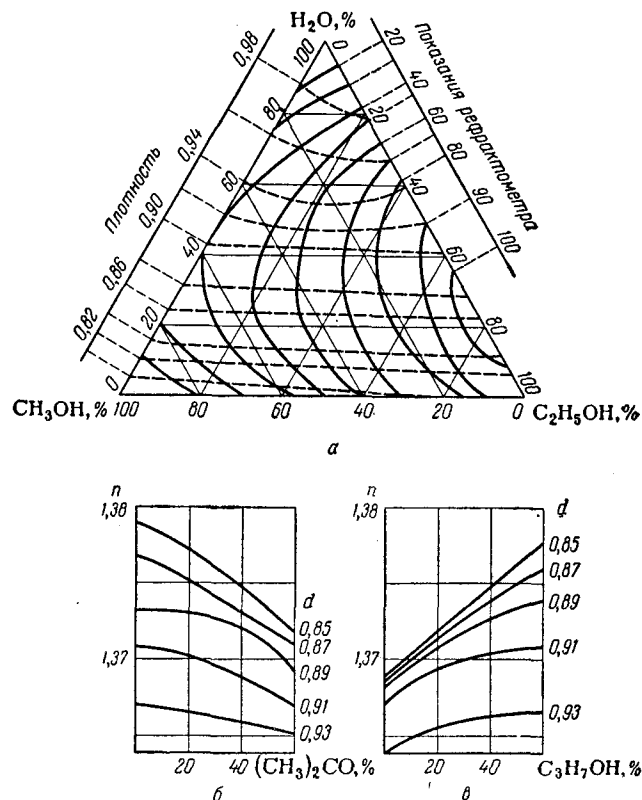


Рис. IV-4. Типы диаграмм для рефрактометрического анализа тройных систем.

ацетона и изопропилового спирта — такой раствор получается при окислении изопропилового спирта до ацетона. По значению показателя преломления и кривой плотностей исследуемого раствора на одном графике находят содержание ацетона, а на другом — содержание изопропилового спирта. Например, смесь с плотностью 0,87 и показателем преломления 1,375 содержит 20% ацетона (по рис. IV-4, б) и 50% изопропилового спирта (по рис. IV-4, в), найденное по разности содержание воды составит 30%.

§ 2. АППАРАТУРА

Основным прибором для определения показателя преломления является рефрактометр. Для точных исследований применяют рефрактометры типа рефрактометров Пульфриха и Аббе. В качестве источника света при рефрактометрических измерениях используют натриевую горелку, натриевую лампу или газоразрядную трубку, дающую линейчатые спектры.

Рефрактометр ИФР-23. Общий вид рефрактометра ИФР-23, являющегося модификацией рефрактометра Пульфриха, показан на рис. IV-5. В качестве источника освещения в рефрактометрах такого типа применяют осветительное устройство ОУ-1, состоящее из высоковольтного трансформатора с дросселем для зажигания и осветительными трубками: натриевой, водородной, гелиевой или ртутной. Луч света от такого источника (на рисунке не показан) проходит через конденсорную линзу 1 и попадает на кювету (на рисунке не видно). После преломления свет попадает в окуляр 2, в котором наблюдается граница между темным и светлым полем. Поворотом окуляра сначала от руки, а затем при помощи микрометрического винта 3 совмещают границу раздела полей с указателем, помещенным в поле окуляра. Угол поворота отсчитывают при помощи специального отсчетного приспособления через линзу 4. Для некоторых особо точных измерений кювету при помощи специального приспособления термостатируют и определяют показатель преломления при постоянной температуре.

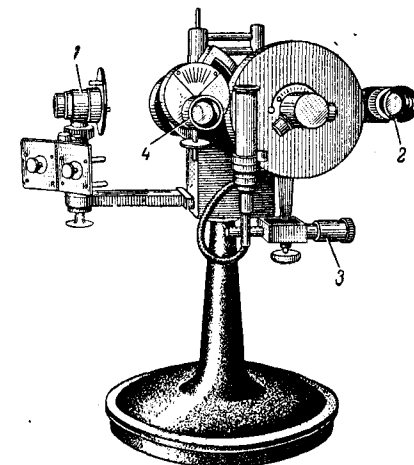


Рис. IV-5. Общий вид рефрактометра ИФР-23:
1 — конденсорная линза; 2 — окуляр; 3 — микрометрический винт; 4 — линза для отсчетов.

Схема прохождения света в этом рефрактометре показана на рис. IV-6. Луч света 1, проходящий через конденсорную линзу, попадает в кювету 3 с исследуемым раствором, а затем — в призму 4, которая преломляет луч.

По мере увеличения угла Δ угол γ будет увеличиваться, а углы α и β — уменьшаться. Когда угол Δ достигнет предельного значения 90° (луч 2), угол α достигнет своего минимума. В этот момент в одной половине окуляра появится темное поле. Если

теперь передвигать окуляр за положение, соответствующее углу $\alpha_{пр}$, то это приведет к потемнению всего видимого поля. Если показатель преломления исследуемого вещества n , а показатель преломления призмы N , то для предельного угла можно составить следующий ряд соотношений:

$$\begin{aligned} \frac{\sin 90}{\sin \gamma} &= \frac{N}{n} & \sin \gamma &= \frac{n}{N} & \frac{\sin \beta}{\sin \alpha} &= \frac{1}{N} & \sin \beta &= \frac{\sin \alpha}{N} \\ \sin^2 \beta &= \sin^2 (90 - \gamma) = \cos^2 \gamma = 1 - \sin^2 \gamma \\ \frac{\sin^2 \alpha}{N^2} &= 1 - \frac{n^2}{N^2} & \sin^2 \alpha &= N^2 - n^2 & & & & \\ n &= \sqrt{N^2 - \sin^2 \alpha} \end{aligned} \quad (IV-12)$$

где α — угол, соответствующий углу полного внутреннего отражения.

Рефрактометр ИФР-23 для расширения диапазона измеряемых показателей преломления снабжен сменными призмами.

Призма из флинта Ф-2 с $N = 1,617$ служит для определения n в пределах 1,33—1,59. Призма из тяжелого флинта ТФ-4 с $N = 1,74$ служит для определения n в пределах 1,46—1,73. Призма из стекла ТФ-10 с $N = 1,806$ служит для определения показателя преломления сильно преломляющих жидкостей с n от 1,60 до 1,79.

Рефрактометр требует периодической проверки; для особо точных работ необходимо введение поправок на неточность прямого угла призмы, неточность калибровки термометра и т. д. Поправки вводятся на основании измерений показателей преломления стандартных жидко-

Рис. IV-6. Схема прохождения луча света в рефрактометре Пульфриха:

1, 2 — лучи света; 3 — кювета; 4 — призма.

стей, которые легко могут быть получены в чистом виде и показатель преломления которых точно определен, например для воды $n_{20}^D = 1,33299$, для бензола $n_{20}^D = 1,50112$ и т. д.

Дифференцируя уравнение (IV-12), получаем уравнение

$$n \Delta n = N \Delta N \quad (IV-13)$$

которым и можно воспользоваться для введения поправок.

Определив показатель преломления воды, получаем, например, $n_{20}^D = 1,33350$; поскольку известно точное значение n для

воды, получаем $\Delta N = 1,33350 - 1,33299 = 51 \cdot 10^{-5}$. Отсюда $N \Delta N = 1,333 \cdot 51 \cdot 10^{-5} = 66 \cdot 10^{-5}$. Этой величиной и пользуемся для дальнейших расчетов.

Например, показатель преломления неизвестного вещества, определенный на этом рефрактометре, 1,45678. Для анализируемого вещества.

$$\Delta n = \frac{66 \cdot 10^{-5}}{1,45678} = 45 \cdot 10^{-5}$$

и

$$n_{ист} = 1,45678 + 0,00045 = 1,45723$$

Вместо стандартных жидкостей можно воспользоваться эталонными стеклянными кубами с точно определенными показателями преломления.

Работу на рефрактометре ИФР-23 ведут следующим образом. В кювету наливают 3—5 мл исследуемого раствора. Освещают кювету монохроматическим светом пламени натрия (линия D) и поворотом окуляра устанавливают перекресток нитей на границе темного поля. Для этого поворачивают окуляр сначала рукой, а затем микрометрическим винтом. По кругу при помощи нониуса отсчитывают угол поворота с точностью до 1'. Отсчет делают 3—4 раза, переходя сперва от угла большего, чем угол полного внутреннего отражения, к углу полного внутреннего отражения — от светлого поля к темному, а затем наоборот — от темного поля к светлому. Из всех измерений берут среднее и по формуле (или по таблицам) вычисляют значение n . Точность отсчета по рефрактометру достигает 0,00001—0,00002. Рефрактометр обеспечивает высокую точность определения, но необходимо использование монохроматического света и значительных количеств исследуемого вещества, а вычисления n по α довольно сложны (для упрощения можно воспользоваться специальными таблицами).

Рефрактометр Аббе. На таком же принципе основано устройство рефрактометра Аббе, общий вид которого показан на рис. IV-7. Луч света от зеркала 1 попадает на призму 2, состоящую из двух половинок, между которыми находится слой исследуемого вещества. Поворотом призмы достигается полное внутреннее отражение света от поверхности анализируемого

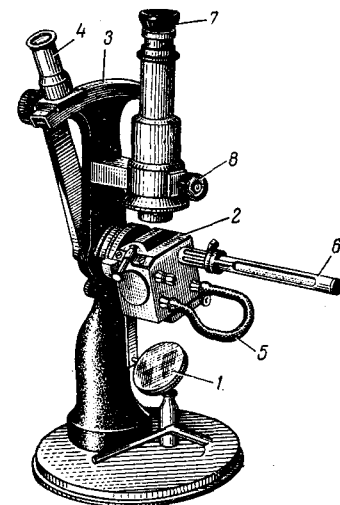


Рис. IV-7. Общий вид рефрактометра Аббе:

1 — зеркало; 2 — призма; 3 — шкала; 4 — лупа; 5 — трубка для пропуска воды; 6 — термометр; 7 — окуляр; 8 — компенсатор.

вещества, наблюдаемое в окуляре 7. Угол поворота призмы определяют по шкале 3. Отсчет по шкале делается при помощи лупы 4. Для поддержания постоянной температуры в металлическую обкладку призмы 2 по трубке 5 пропускают воду, температура которой контролируется термометром 6.

В отличие от рефрактометра Пульфриха рефрактометр Аббе позволяет применять освещение не монохроматическим, а белым светом. При этом в окуляре 7 получается окрашенная граница поля. Схема прохождения луча света в рефрактометре Аббе при различных углах поворота призмы показана на рис. IV-8.

Для усиления резкости границы в нижней части трубки имеется компенсатор 8, состоящий из двух призм, вращающихся в разные стороны. Поворотом этих призм достигается необходимая резкость поля, возникающая в тот момент, когда дисперсии света в исследуемом веществе и призмах будут равны и противоположны по знаку. По повороту компенсатора при помощи специальных таблиц определяют v_{FC} — коэффициент дисперсии исследуемого вещества.

Показатель преломления исследуемого вещества в рефрактометре Аббе обычно отсчитывают непосредственно по шкале или определяют при помощи специальных таблиц.

Для определения показателя преломления на рефрактометре Аббе 2—3 капли исследуемого вещества помещают между половинками призмы и плотно сжимают их. Поворотом зеркала ярко освещают призму белым светом. Все поле в окуляре должно быть освещено равномерно (рис. IV-8, а). Неравномерное освещение поля, темные пятна на нем указывают на недостаточное количество взятой для анализа жидкости. В таком случае следует раскрыть призмы, добавить несколько капель исследуемой жидкости и снова плотно сжать их. Пропуская воду необходимой температуры в обкладку призмы, добиваются постоянства температуры призмы и исследуемого вещества. После этого поворотом призмы добиваются появления темного поля в окуляре. Появление темного поля соответствует такому положению призмы, при котором луч света испытывает в нижней половине призмы полное внутреннее отражение от поверхности раз-

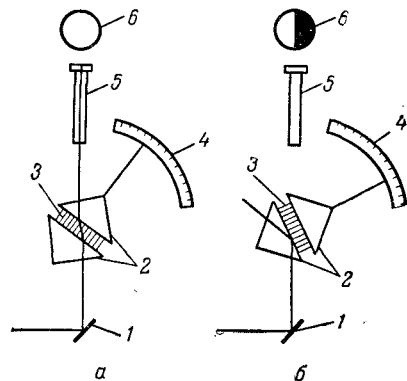


Рис. IV-8. Схема прохождения луча света в рефрактометре Аббе:

1 — зеркало; 2 — призма; 3 — слой исследуемого вещества; 4 — шкала для отсчетов; 5 — окуляр; 6 — поле окуляра.

дела между призмой и исследуемым веществом (см. рис. IV-8, б). Если граница темного поля нерезкая, окрашенная, то, вращая компенсатор, добиваются получения резкой границы темного поля. После этого рукой или микрометрическим винтом точно наводят границу темного поля на перекресток нитей; затем отсчитывают значение n по шкале. Как и при работе с рефрактометром Пульфриха, отсчеты делают 3—4 раза, переходят от светлого поля к темному, а затем 3—4 раза, переходя от темного поля к светлому. По полученным отсчетам вычисляют среднее значение. Часто шкалу рефрактометра Аббе калибруют не в единицах показателя преломления, а сразу в процентах исследуемого вещества. Точность измерений на рефрактометре Аббе меньше, чем на рефрактометре Пульфриха, и достигает 0,0001—0,0003.

Отечественной промышленностью выпускается рефрактометр РДУ (рефрактометр дисперсионный универсальный), являющийся модификацией рефрактометра Аббе. В более простых конструкциях такого типа рефрактометров призмы остаются неподвижными, а вращается визирная труба. Такого типа рефрактометрами являются выпускаемые отечественной промышленностью рефрактометры РЛ-2 (рефрактометр лабораторный) и РПЛ-3 (рефрактометр пищевой лабораторный). Последний предназначен для использования в основном в пищевой промышленности. Эти рефрактометры позволяют проводить определения показателей преломления с точностью до тысячных долей показателя преломления. Работа на них аналогична работе с рефрактометром Аббе.

Погружной рефрактометр. Для серийных анализов часто применяют так называемый погружной рефрактометр. Схема прибора показана на рис. IV-9. Призма 1 погружается в исследуемый раствор и освещается скользящим лучом света, идущим от зеркала осветителя. После преломления лучи попадают на специальную призму 2 для компенсации дисперсии, а затем в окуляр 3. Наблюдая границу темного поля через окуляр, непосредственно по шкале 4 отсчитывают как значение n , так и содержание исследуемого вещества (в процентах). Шкала этого рефрактометра имеет сравнительно малый интервал, и для расширения его применяют сменные призмы. В случае надобности эти призмы могут быть заменены двойными, при помощи которых можно измерить показатели преломления небольших количеств жидкости, помещаемой между призмами, как и в рефрактометре Аббе.

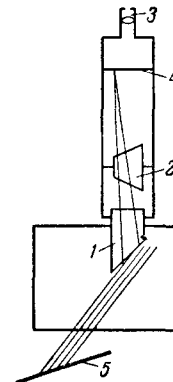


Рис. IV-9. Схема погружного рефрактометра: 1, 2 — призмы; 3 — окуляр; 4 — шкала; 5 — зеркало.

Показатель преломления определяют в условных единицах при помощи окулярной шкалы на 100 делений, по которой берут отсчет по границе между темным и светлым полями. Если граница раздела располагается между делениями окулярной шкалы, то при помощи специального барабана, расположенного в окуляре, подводят границу к ближайшему делению шкалы и отсчитывают десятые деления по барабану.

По показаниям окулярной шкалы и барабана при помощи специальных таблиц, составленных для каждой призмы, с которой ведут измерения, определяют показатель преломления исследуемой жидкости.

Интерферометр. Для особо точных определений показателя преломления используют интерферометрический принцип. Схема интерферометра приведена на рис. IV-10, а.

Поток света через объектив 1 попадает на двойную щель 2 и делится на четыре луча. Два луча света, проходя мимо трубок 3 и 4 и через призму 6, попадают в окуляр 7, давая нижнюю интерференционную картину (рис. IV-10, б). Вторая пара лучей проходит через трубки 3 и 4, компенсирующее устройство 5 и, попадая в окуляр, дает верхнюю интерференционную картину. Если среды в трубках 3 и 4 одинаковы, то интерференционные полосы в верхней половине окуляра будут совпадать с интерференционными полосами в нижней половине окуляра. Если среды в трубках не одинаковы, то интерференционные полосы верхней половины будут сдвинуты относительно полос нижней половины (рис. IV-10, б).

Сдвиг может быть компенсирован поворотом плоско-параллельной пластинки 5; величину поворота пластинки отсчитывают по барабану 8. Этот отсчет пропорционален разности показателей преломления веществ в трубках 3 и 4.

Следовательно, в интерферометре определяют не абсолютные показатели преломления, а разность показателей преломления исследуемого и стандартного веществ. Работа с интерферометром гораздо сложнее, чем с рефрактометром.

Концентрации растворенных и газообразных веществ определяют при помощи специальных калибровочных таблиц, которые прилагаются к интерферометру.

Рефрактометр РАН. Рефрактометрический метод используется для автоматического непрерывного контроля некоторых производств: сахарного, нефтяной промышленности, коксо-бензольного и др.

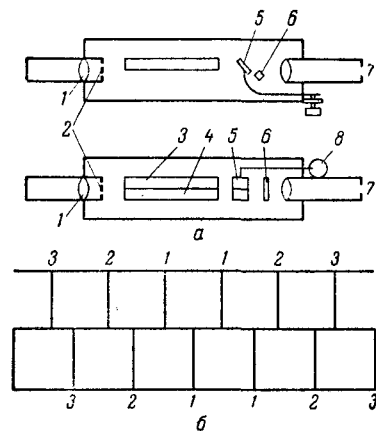


Рис. IV-10. Схема интерферометра (а) и интерференционная картина (б):

1—объектив; 2—двойная щель; 3, 4—трубки; 5—компенсирующее устройство; 6—призма; 7—окуляр; 8—барабан.

Принципиальная схема рефрактометра РАН, используемого для автоматического непрерывного контроля, приведена на рис. IV-11. Луч света от осветителя 1 проходит через линзу 2 и попадает на призму, состоящую из двух половинок, постоянной 3 и проточной 3'. Через проточную призму протекает анализируемая жидкость. Далее луч света проходит через неподвижную поворотную призму 4 и подвижную поворотную призму 5, которая вращается вокруг оси при помощи мотора 6. После этого луч света попадает на двойной фотоэлемент 7. Фотоэлементы от этих фотоэлементов попадают в командный аппарат 8. Если показатель преломления протекающей жидкости изменяется, то это приводит к нарушению равенства освещений фотоэлементов и компенсация фототоков нарушается. Под влиянием нарушения компенсации командный аппарат подает команду мотору 6, который начинает вращать призму 5 до установления равновесия. Угол поворота призмы характеризует показатель преломления протекающей жидкости.

Другие существующие автоматические рефрактометры в принципе мало отличаются от описанного.

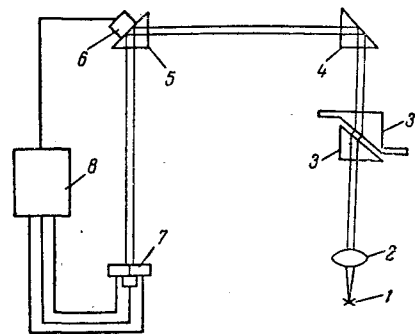


Рис. IV-11. Схема автоматического рефрактометра РАН:

1—осветитель; 2—линза; 3—постоянная половина призмы; 3'—проточная половина призмы; 4—поворотная призма; 5—подвижная призма; 6—мотор; 7—фотоэлемент; 8—командный аппарат.

§ 3. ПРАКТИКА РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Рефрактометрический анализ экспериментально прост и применяется для определения обычно одного какого-либо вещества, показатель преломления которого резко отличается от показателей преломления остальных присутствующих веществ и среды.

Прямой рефрактометрический метод особенно широко применяется в технологическом контроле спиртовой и пищевой промышленности. В промышленности нефтехимического синтеза этот метод используют для анализа водно-этиленгликолевых смесей. С увеличением содержания этиленгликоля в этой смеси показатель преломления увеличивается:

Показатель преломления,				
n_D^{20}	1,3430	1,3530	1,3630	1,3736
Содержание этиленгли-				
коля, %	10	20	30	40

Этот метод применяется для определения содержания сухих веществ в кондитерских продуктах, молоке, белков в сыворотке крови при клинических медицинских исследованиях, сахара в пищевых концентратах и некоторых других. По измеренному показателю преломления, пользуясь калибровочным графиком (см. рис. IV-3), находят содержание определяемого вещества. Некоторые типы промышленных рефрактометров снабжены для удобства работы шкалами, указывающими сразу содержание сахара или сухих веществ.

В спиртовой промышленности рефрактометры применяют для определения спирта в водных растворах, а в сочетании с пикнометрическим анализом — для определения комбинации двух спиртов в растворе. Данные рефрактометрического анализа используются для определения натуральности молока. Этот метод основан на осаждении белков молока с последующим измерением показателя преломления молочной сыворотки, который зависит от кислотности молока и содержания в нем воды.

В некоторых случаях определяемое вещество извлекают из анализируемого объекта подходящим растворителем и о концентрации определяемого вещества судят по изменению показателя преломления растворителя.

Таким путем определяют содержание жира в кондитерских изделиях и в растениях, фенолов и оснований в каменноугольной смоле и ее продуктах. Например, для определения жира в кондитерских продуктах пробу обрабатывают α -монобромнафталином. По изменению показателя преломления вычисляют содержание жира (x) в процентах по формуле

$$x = \frac{V_p d_{\text{ж}} (n_p - n)}{m (n - n_{\text{ж}})} \cdot 100$$

где V_p — объем растворителя, взятого для обработки, мл;
 $d_{\text{ж}}$ — плотность жира (величина постоянная для данного сорта жира), г/см³;
 n_p — показатель преломления растворителя (величина постоянная);
 $n_{\text{ж}}$ — показатель преломления жира (величина постоянная для данного сорта жира);
 n — показатель преломления раствора после извлечения жира;
 m — навеска определяемого вещества, г.

При постоянных значениях указанных величин по измеренному показателю преломления полученного раствора можно непосредственно определить содержание жира. Например, для определения сливочного масла в смеси с медом или фруктовым сиропом используют следующие табличные данные:

Показатель преломления, n	1,5290	1,5300	1,5310	1,5320
Содержание жира, %	89,5	88,5	85,6	83,7

Точность определения при этом достаточно высокая. Для определения жиров, применяемых в кондитерском производстве, используют показатели преломления и плотность этих жиров:

	d , г/см ³	n
Масло какао	0,913	1,4647
Масло подсолнечное	0,924	1,4736
Масло соевое	0,922	1,4754
Маргарин	0,928	1,4690

Для определения влаги в ячмене при контроле пивоваренного производства навеску ячменя растирают с глицерином и измеряют показатель преломления глицерина (изменение показателя преломления глицерина происходит вследствие разбавления глицерина извлеченной из ячменя водой). Расчет ведут по специальным таблицам.

В ряде случаев определение показателя преломления используют для идентификации органических веществ, он является важным показателем, характеризующим природу жиров, эфирных масел и других органических веществ. Например, показатель преломления стирола 1,5465—1,5470 является одним из показателей, входящих в ГОСТ, по которым проверяется его качество. Во многих случаях сочетание показателя преломления и плотности позволяет провести идентификацию различных классов органических соединений.

Рефрактометрический анализ не дает удовлетворительных результатов при исследовании газов и растворов неорганических веществ. Для этой цели успешно применяют интерферометрический метод, с помощью которого можно быстро анализировать газовые смеси, используя разницу в показателях преломления компонентов, которая рефрактометрическим путем не может быть обнаружена. Например, разница между значениями показателей преломления воздуха, двуокиси углерода и метана позволяет применять интерферометрический метод для определения суммы $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ в воздухе, а после поглощения CO_2 щелочью, для определения метана. Большая разница между показателем преломления водорода и других газов используется для интерферометрического определения чистоты водорода. Этот же метод применяют для анализа газов коксобензольного, аммиачного и других производств. Большая чувствительность интерферометрического метода позволила применить его для анализов очень разбавленных растворов с незначительной разницей в показателях преломления.

Процесс рефрактометрического анализа сравнительно прост. Специальной подготовки вещества не требуется, за исключением отдельных случаев: например, иногда растворы необходимо предварительно осветлить, при анализе некоторых растворов требуется удаление тех или других компонентов, мешающих рефрактометрическому определению.

Рефрактометрический метод используется для решения ряда теоретических вопросов, особенно в органической химии. По значениям молекулярных рефракций определяют типы и природу связей в органических молекулах и изучают строение органических и сложных комплексных молекул.

ЛИТЕРАТУРА

Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии. Л., Госхимиздат, 1960, 383 с.
Бацанов С. С. Структурная рефрактометрия. М., изд. МГУ, 1959, 224 с.

ПОЛЯРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

§ 1. ТЕОРИЯ ПОЛЯРИМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА

Согласно электромагнитной теории света световые волны являются поперечными волнами, т. е. колебания их происходят в плоскости, перпендикулярной к направлению луча. У естественного луча колебания происходят во всех плоскостях, перпендикулярных к его направлению (рис. V-1, а).

При прохождении света через различные кристаллы оказывается, что решетки некоторых из них пропускают лучи только определенного направленного колебания. По выходе из кристалла колебания луча происходят уже только в одной плоскости. Луч, колебания которого происходят только в какой-либо одной плоскости, называется *поляризованным лучом*. Плоскость, в которой происходят колебания луча, называется *плоскостью колебания* поляризованного луча, а плоскость, перпендикулярная к ней, — *плоскостью поляризации* (рис. V-1, б).

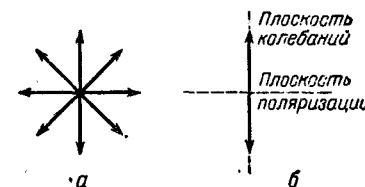


Рис. V-1. Естественный (а) и поляризованный (б) лучи.

Все вещества и растворы могут быть разделены на две категории в зависимости от их отношения к поляризованному свету. Вещества, способные изменять (вращать) плоскость поляризации света, являются *оптически активными* веществами; вещества, не способные изменять плоскость поляризации света, являются *оптически неактивными*.

Поляриметрический метод анализа основан на измерении угла вращения плоскости поляризации луча света, прошедшего через оптически активную среду.

При прохождении поляризованного света через анизотропную — оптически активную — среду может возникнуть два эффекта:

- 1) изменение направлений колебаний — вращение плоскости поляризации;
- 2) разложение плоскополяризованного луча на две компоненты, обладающие вращением в разные стороны.

Рассмотрим сначала первый эффект — вращения плоскости поляризации. Оптическая активность веществ обуславливается двумя факторами:

- 1) особенностями кристаллической решетки вещества;
- 2) особенностями строения молекулы вещества.

В зависимости от этих факторов оптически активные вещества разделяют на два типа. К первому типу относятся твердые вещества — кристаллы, например кварц SiO_2 , хлорат натрия NaClO_3 и др. Оптическая активность некоторых кристаллических осадков используется в кристаллохимии для определения отдельных ионов, например оптическая активность кристаллических осадков TeAuCl_4 и PbCl_2 используется для идентификации веществ.

При плавлении или растворении, т. е. при разрушении кристаллической решетки, такие кристаллы теряют оптическую активность.

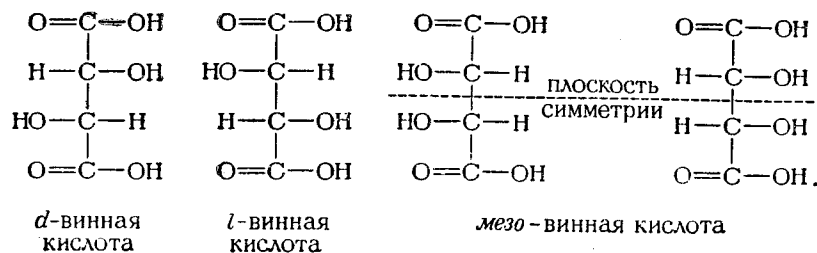
Особенно широко используется вращение плоскости поляризации кристаллами в микроскопической технике. Кристаллы отличаются друг от друга по направлению вращения (право- или левовращающие), по степени вращения и по ряду других эффектов. Эти оптические показатели являются важными характеристиками кристаллов.

Вещества второго типа проявляют активность только в растворенном или газообразном состоянии. Оптическая активность их обусловлена особенностями строения молекул. К этой категории веществ относятся главным образом органические вещества: глюкоза, винная кислота, морфин и др. Оптически активные молекулы не имеют центра и плоскости симметрии.

Например, молекула циклогексана симметрична и оптически неактивна, а молекула метилциклогексана несимметрична и оптически активна:



Винная кислота может существовать в четырех формах, из которых две оптически активны, а две имеют плоскость симметрии и оптически неактивны:



Определение веществ второго типа составляет одну из основных задач поляриметрического анализа.

Анализ растворов оптически активных веществ. Очевидно, что поляриметрическим методом могут быть исследованы только оптически активные вещества, которых насчитывается несколько тысяч. Если через слой такого вещества проходит поляризованный луч, то плоскость поляризации его изменяется, т. е. плоскость поляризации вышедшего луча оказывается повернутой на некоторый угол, называемый *углом вращения плоскости поляризации*.

Основной частью любого прибора для поляриметрического анализа является поляризатор и анализатор. Когда они установлены так, что их плоскости поляризации взаимно параллельны, то лучи света проходят через них (рис. V-2, а).

Если же анализатор повернуть на 90° (рис. V-2, б) так, чтобы плоскости поляризации оказались взаимно перпендикулярными, то лучи света не могут пройти через анализатор, так как лучи, прошедшие через поляризатор, имеют плоскость колебаний, перпендикулярную к плоскости пропускания лучей анализатором. В этом случае света за анализатором не обнаруживается. Такое положение называется постановкой анализатора и поляризатора «на темноту». Если же между анализатором и поляризатором, поставленными «на темноту», поместить раствор оптически активного вещества (рис. V-2, в), то за анализатором появится свет.

Появление света связано с тем, что луч, вышедший из раствора, колеблется уже не в плоскости, перпендикулярной к плоскости анализатора, а в плоскости MN и может быть разложен по правилу параллелограмма на два луча OR и OS (рис. V-2, г). Луч OR колеблется в плоскости пропускания лучей анализатора и, следовательно, может пройти через него. Для того чтобы вторично поставить поляризатор и анализатор «на темноту», необходимо анализатор повернуть так, чтобы плоскость его стала перпендикулярной к плоскости MN , т. е. на угол β .

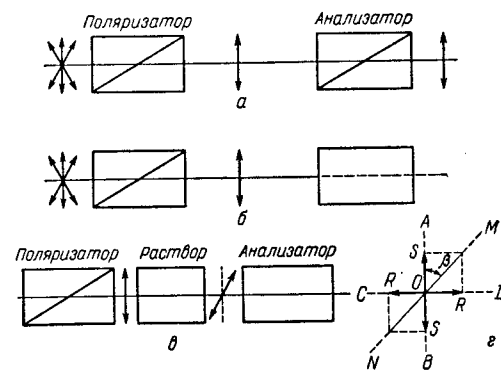


Рис. V-2. Схема расположения поляризатора и анализатора при поляриметрическом исследовании.

Таким образом определяется угол вращения плоскости поляризации. Этот угол зависит от толщины слоя, концентрации раствора и индивидуальных свойств оптически активного вещества. Все эти величины связаны между собой уравнениями:

$$\beta = \frac{abC}{100} = abC' \quad (V-1)$$

и

$$\Phi = \frac{\alpha M}{100} \quad (V-2)$$

где α — удельное вращение плоскости поляризации;
 b — толщина слоя, см;
 C — концентрация, г/100 мл;
 C' — концентрация, г/мл;
 M — молярная масса;
 Φ — молярное вращение плоскости поляризации.

Величины α и Φ характеризуют природу исследуемого вещества.

Вращение плоскости поляризации может происходить по часовой стрелке и наоборот. В первом случае вращение называют правым и величину α считают положительной, а во втором случае — левым и величину α считают отрицательной.

Удельное вращение плоскости поляризации α зависит от природы вещества, длины волны поляризуемого света и температуры. В табл. V-1 приведена зависимость α от длины волны λ для некоторых веществ.

Таблица V-1. Зависимость удельного вращение плоскости поляризации от длины волны

Сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$		Фруктоза $C_6H_{12}O_6$		Никотин $C_{10}H_{14}N_2$	
λ , нм	α , градусы	λ , нм	α , градусы	λ , нм	α , градусы
400	+149,9	447	—166	486	—253,5
450	+122,2	479	—151	535	—207,5
500	+99,8	508	—137	589	—162
589	+66,8	535	—107	656	—126
		589	—90		
		656	—76		

Как видно из табл. V-1, с увеличением длины волны удельное вращение плоскости поляризации уменьшается.

С увеличением температуры удельное вращение увеличивается. Зависимость от температуры обычно выражается степенным рядом. Например, для инвертозы — смеси эквимолекулярных количеств d -глюкозы и d -фруктозы — степенной ряд равен:

$$\alpha_t = \alpha_{20} - 0,304(t - 20) + 1,68 \cdot 10^{-3}(t - 20)^2$$

Поэтому все исследования вращения плоскости поляризации должны относиться к определенным значениям длины волны и температуры. Обычно удельное вращение плоскости поляризации относят к 20 °С и желтой линии λ_D натрия и обозначают α_D^{20} . Удельное вращение плоскости поляризации жидких и твердых веществ является постоянной величиной, например: для скипидара — $\alpha_D^{20} = -37,24^\circ$, для никотина $\alpha_D^{20} = -162,0^\circ$.

Для растворов, оптическая активность которых обусловлена молекулярным строением растворенного вещества, удельное вращение плоскости поляризации зависит также от концентрации раствора. Как и зависимость от температуры, зависимость удельного вращение плоскости поляризации от концентрации выражается обычно в виде степенного ряда. Например, для сахарозы

$$\alpha_D^{20} = 66,56 + 8 \cdot 10^{-4} \cdot C - 2 \cdot 10^{-4} C^2$$

Часто формулы удельного вращение выражают зависимость вращения от концентрации вещества и от температуры. Например, для l -фруктозы (левулезы) в пределах концентрации от 4 до 40 г в 100 мл и в пределах температуры от 0 до 40 °С:

$$\alpha_D^t = -100,3 - 0,108C + 0,56t$$

Удельное вращение плоскости поляризации зависит также от растворителя, в котором растворено исследуемое вещество.

Так, раствор сложного органического вещества d -камфорной кислоты в разных растворителях обладает следующими значениями удельного вращение плоскости поляризации:

	α
В воде	+73,3°
В бензоле	+60,0°
В спирте	+18,0°

В некоторых случаях наблюдается изменение удельного вращение плоскости поляризации во времени. Это явление называется *мутаротацией* и связано с переходом одной оптической формы растворенного вещества в другую*.

В сахарной промышленности поляриметрический метод применяют для определения содержания сахаристых веществ. В масло-жировой промышленности он используется совместно с рефрактометрическим методом для идентификации масел. Некоторые масла, обладающие одинаковыми показателями

* Большая сводка данных по удельному вращению плоскости поляризации органическими веществами приведена в «Справочнике химика», т. IV. М., «Химия», 1965. См. с. 895—909.

преломления, имеют резко отличающиеся значения удельного вращения плоскости поляризации, например:

	n	α
Мятное масло	1,486	-34°
Укропное масло	1,486	$+170^\circ$

В фармацевтическом производстве поляриметрия используется для идентификации некоторых лекарственных средств. Так, камфора, выделенная из камфорного базилика, дает в спирте правовращающий раствор с удельным вращением плоскости поляризации $+8,6^\circ$, некоторые сорта камфоры, выделенные из полыни, дают левовращающий раствор с удельным вращением плоскости поляризации $-8,6^\circ$, синтетическая камфора не вращает плоскость поляризации.

Спектрополяриметрический метод

Для определения смесей нескольких оптически активных веществ предложен *спектрополяриметрический метод*, в котором удельное вращение плоскости поляризации устанавливают в зависимости от длины волны. Обычно абсолютное значение удельного или молярного вращения плоскости поляризации с увеличением длины волны уменьшается (рис. V-3, кривые 1 и 2). В некоторых случаях эти кривые могут пересекать ось длин волн, при этом удельное вращение меняет свой знак (рис. V-3, кривая 3). В точке пересечения вещество не вращает плоскости поляризации, и соответствующая этой точке длина волны называется длиной волны нулевого вращения.

Очевидно, если в растворе имеются два оптически активных вещества с различной длиной волны нулевого вращения (рис. V-4), то, измерив вращение при длине волны нулевого вращения первого вещества, определяют концентрацию другого вещества, присутствующего в растворе. Так, определив угол вращения плоскости поляризации веществом В при длине волны λ^0 , легко рассчитать его концентрацию C_B :

$$\beta_{\lambda_A^0} = \frac{\alpha_B b C_B}{100} \quad \text{и} \quad C_B = \frac{\beta_{\lambda_A^0} 100}{\alpha_B b} \quad (V-3)$$

Концентрацию вещества А (C_A) определяют по углу вращению плоскости поляризации при длине волны нулевого вращения для вещества В:

$$\beta_{\lambda_B^0} = \frac{\alpha_A b C_A}{100} \quad \text{и} \quad C_A = \frac{\beta_{\lambda_B^0} \cdot 100}{\alpha_A b} \quad (V-4)$$

В других более сложных случаях можно, определив угол вращения плоскости поляризации при двух различных длинах волн и зная удельные вращения плоскости поляризации исследуемых веществ при этих длинах волн, решить два уравнения и рассчитать концентрации определяемых веществ. Например, при анализе смеси веществ А и В известно, что

при длине волны λ_1 : для А — α_1^A , а для В — α_1^B ;

при длине волны λ_2 : для А — α_2^A , а для В — α_2^B .

При измерении угла вращения плоскости поляризации получено: при длине волны λ_1 :

$$\beta_1 = \frac{\alpha_1^A C_A + \alpha_1^B C_B}{100} b$$

при длине волны λ_2 :

$$\beta_2 = \frac{\alpha_2^A C_A + \alpha_2^B C_B}{100} b$$

отсюда

$$C_A = \frac{100}{b} \frac{\beta_1 \alpha_2^B - \beta_2 \alpha_1^B}{\alpha_1^A \alpha_2^B - \alpha_2^A \alpha_1^B}$$

и

$$C_B = \frac{100}{b} \frac{\beta_1 \alpha_2^A - \beta_2 \alpha_1^A}{\alpha_1^B \alpha_2^A - \alpha_2^B \alpha_1^A}$$

Поляризация при двойном лучепреломлении. Некоторые кристаллы и молекулы органических веществ обладают способностью разлагать поляризованный свет на две компоненты, вращающиеся в разные стороны — вправо и влево. Это явление называется *двойным лучепреломлением*.

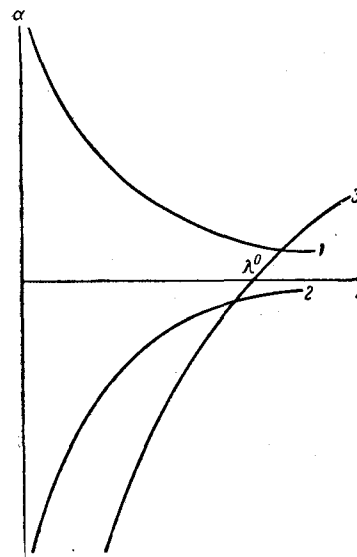


Рис. V-3. Зависимость угла вращения плоскости поляризации от длины волны.

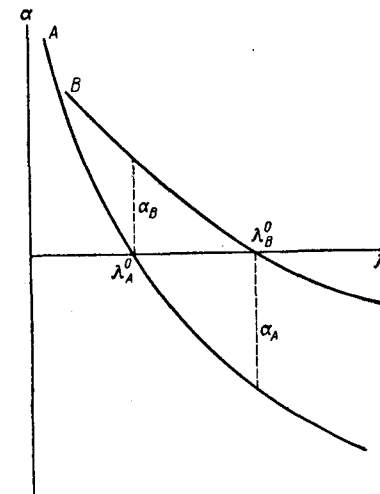


Рис. V-4. Кривые спектрополяриметрического анализа.

При пропускании поляризованного луча света через такую сферу возникают довольно сложные явления. В области длин волн, где вещество обладает максимумом поглощения (рис. V-5, кривая 4), зависимость удельного и молярного вращения плоскости поляризации от длины волны подчиняется сложным законам и кривая этой зависимости (кривая дисперсии оптического

вращения — ДОВ) проходит через минимум и максимум (рис. V-5, кривая 1).

Для характеристики веществ, обладающих двойным лучепреломлением, используют значение мольной (молекулярной) амплитуды a , равной разности мольных вращений плоскости поляризации в точках максимума и минимума кривой поглощения:

$$a = \frac{\Phi_2 - \Phi_1}{100}$$

Явление двойного лучепреломления характеризуется также круговым дихроичным поглощением КД. Круговое дихроичное поглощение выражают разностью мольных коэффициентов поглощения света, поляризованного влево ϵ_L и вправо ϵ_R :

$$\Delta\epsilon = \epsilon_L - \epsilon_R$$

или мольной (молекулярной) эллиптичности

$$\theta = 3300 \Delta\epsilon$$

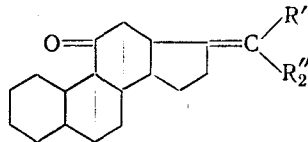
Кривая дихроичного поглощения (КД) — зависимость θ от длины волн — в области максимума поглощения имеет колоколообразную форму (рис. V-5, кривая 3).

Для сложных органических веществ, имеющих несколько максимумов поглощения, соответственно усложняются кривая дисперсии оптического вращения и кривая разностного кругового дихроичного поглощения, на них появляется несколько перегибов или несколько максимумов (см. рис. V-5, кривая 2).

Мольная амплитуда, разностное круговое дихроичное поглощение, их расположение по отношению оси длин волн — все это характеризует исследуемое вещество. Как и показатель преломления, эти величины сильно зависят от температуры и растворителя. При понижении температуры мольная эллиптичность сильно возрастает. В качестве примера на рис. V-6, а

Рис. V-5. Кривые дисперсии оптического вращения (1, 2), разностного дихроичного поглощения (3) и оптического поглощения (4) для сложных органических веществ.

приведены кривые КД для ментона в изопентане при разных температурах. Природа растворителя также оказывает сильное влияние на оптический дихроизм (см. рис. V-6, б). Характер кривых оптического дихроизма зависит от природы заместителей в молекуле, в качестве примера этого влияния на рис. V-7 приведены кривые КД для кетостероида с различными заместителями:



Как видно из этого примера, заместители в органической молекуле могут оказывать большое влияние как на значение мольной эллиптичности θ , так и на расположение кривых КД. Дисперсия оптического вращения ДОВ

и мольное вращение Φ также зависят от строения молекулы. На рис. V-8 приведены кривые ДОВ для изомеров холестерина. Характер кривых ДОВ определяется положением двойной связи в молекуле изомера.

Для изучения дисперсии оптического вращения используются поляриметры, в которых в качестве источника света применяют монохроматоры, дающие свет определенной длины волны. Так как монохроматический свет, выходящий из анализатора, очень слабый, необходимо применять чувствительные приемники. Определяя угол вращения плоскости поляризации при

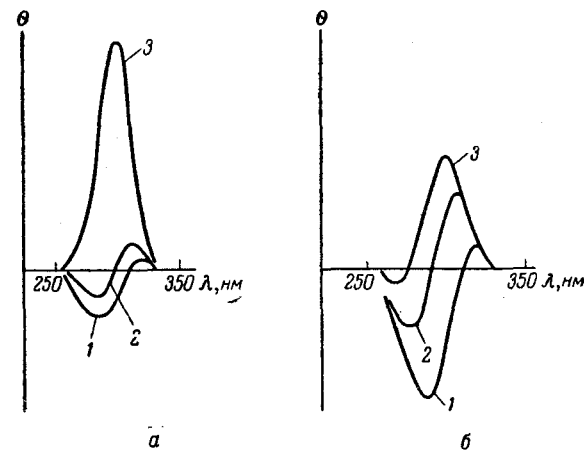


Рис. V-6. Кривые разностного дихроичного кругового поглощения ментона:

а — в зависимости от температуры; 1 — +25 °C; 2 — 74 °C; 3 — 192 °C;
б — в зависимости от растворителя; 1 — изопентан; 2 — хлористый метилен; 3 — метанол.

разных длин волн, рассчитывают затем мольное вращение и строят кривые дисперсии оптического вращения. В приборах для изучения кругового дихроизма монохроматический луч света поляризуется в двух взаимно перпендикулярных направлениях и проходит через исследуемый раствор, где происходит различное поглощение света в зависимости от направления. За анализатором определяется оптическая плотность во взаимно перпендикулярных направлениях, рассчитывается разностное дихроичное поглощение $\Delta\epsilon$ и мольная эллиптичность θ при разных длинах волн.

Метод изучения кругового дихроизма и дисперсии оптического вращения очень сложен и поэтому для обычных аналитических целей применяется редко, несмотря на то, что между этими величинами и концентрацией оптически активного вещества в растворе существует такая же зависимость, как между концентрацией и вращением плоскости поляризации. Однако в некоторых случаях метод кругового дихроизма обладает рядом преимуществ перед спектральными методами. Например, при изучении процесса восстановления карбонильной группы кетостероида до гидроксила применить метод спектроскопии инфракрасной области трудно из-за отсутствия подходящего растворителя, а в ультрафиолетовой области — из-за отсутствия достаточно четких максимумов. Определить уменьшение концентрации стероида с карбонильной группой можно методом кругового дихроизма.

Для изучения гидролиза енаминов ультрафиолетовая спектроскопия непригодна, так как реакционная смесь содержит другие хромофоры, мешающие определению. Методом кругового дихроизма можно легко определить концентрацию образующегося кетона. Наибольшее применение находит этот метод для решения многих теоретических вопросов в органической химии, в частности для установления относительного расположения функциональных групп и взаимного влияния заместителей.

Анализ кристаллических веществ. Особое место в поляриметрических исследованиях занимает исследование кристаллических веществ. Детально эти

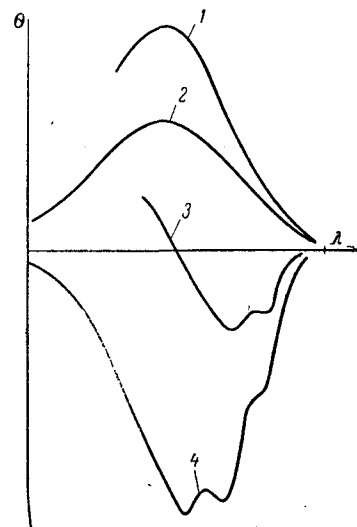


Рис. V-7. Кривые дихроничного поглощения кетостероида с разными заместителями:

1— $R'=H$, $R''=CN$; 2— $R'=CH_3$, $R''=CN$;
3— $R'=CN$, $R''=C_2H_5$; 4— $R'=CN$, $R''=H$.

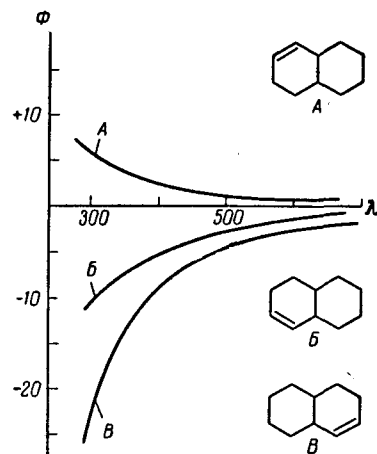


Рис. V-8. Кривые дисперсии оптического вращения для изомеров холестерина.

вопросы описаны в курсах минералогии и микроскопии, здесь рассмотрим только некоторые элементарные сведения. Микрорископические исследования проводятся при помощи *поляризационного микроскопа*. Если кристалл ввести между скрещенными поляризатором и анализатором и вращать его, то при определенных положениях он становится темным — происходит погасание. Если погасание наблюдается при параллельном направлении луча ребру кристалла, оно называется *прямым*, если образует с ним определенный угол — угол погасания — *косым*, если оно совпадает с диагоналями кристалла — *симметричным*.

При помощи линзы Бертрана и компенсационной гипсовой пластинки можно вести наблюдения в сходящемся поляризованном свете. В зависимости от получаемой при этом картины (рис. V-9) можно определить, исследуется одноосный или двухосный кристалл, а по характеру его окраски — знак кристалла. Кристаллы, у которых показатели преломления во взаимно перпендикулярных направлениях совпадают по максимальным значениям, называются положительными, по минимальным — отрицательными.

Применяя иммерсионные жидкости с определенными показателями преломления, можно определить показатель преломления кристалла. Показа-

тели позволяют идентифицировать кристаллы различных осадков, которые внешне не отличаются друг от друга. Например, ион серебра дает внешне

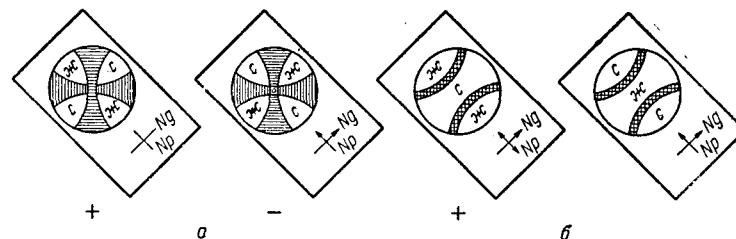


Рис. V-9. Характерные картины при поляриметрическом исследовании кристаллов:

а — одноосные; б — двухосные.

Условные обозначения: ж — желтая окраска; с — синяя окраска.

почти не различающиеся красные осадки с анионами AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , CrO_7^{2-} . По кристаллохимическим характеристикам эти осадки резко отличаются друг от друга (табл. V-2).

Таблица V-2. Кристаллохимическая характеристика некоторых осадков иона серебра

Осадок	Вид симметрии	Погасание	Показатель преломления
$Ag_2Cr_2O_7$	Триклинная	Косое 30°	2,36
Ag_2CrO_4	Ромбическая	Прямое	От 2,4 до 2,7
Ag_3AsO_4	Кубическая	—	1,96

Применение поляриметрического метода исследования значительно расширяет возможности микрорископического анализа.

§ 2. АППАРАТУРА И ПРАКТИКА ПОЛЯРИМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА

Основной частью любого прибора для поляриметрического анализа является источник поляризованных лучей (поляризатор) и прибор для их исследования (анализатор). В качестве поляризаторов и анализаторов используют специальные призмы или пластинки, вырезанные из различных минералов. Наиболее совершенной является *призма Николя*, изготавливаемая из исландского шпата и называемая сокращенно *николь*.

В некоторых поляризационных приборах применяются упрощенные поляроиды, состоящие из пластинки с нанесенным слоем органических соединений иода. Такие пластинки заменяют

дорогие николи, применяемые в поляризационном микроскопе типа МИН-2, работа с ними мало отличается от работы с николями.

Прибор, употребляемый для определения поляризационной способности растворов, называется *поляриметром*.

Поляриметры. Простейший поляриметр состоит из поляризаторов, трубки, в которой находится исследуемый раствор, и анализатора. При использовании такого поляриметра анализатор устанавливают «на темноту», а затем вводят трубку с раствором. При этом наблюдается посветление поля окуляра вследствие вращения плоскости поляризации раствором. Поворачивая анализатор, добиваются нового потемнения поля, причем угол поворота анализатора соответствует углу вращения плоскости поляризации.

Недостаток такого поляриметра в трудности определения момента полного затемнения, который наступает постепенно и довольно медленно. Этот недостаток устранен в поляриметрах других систем. Так, в поляриметре, схема которого приведена на рис. V-10, а, для точной установки анализатора 4 применяют дополнительную пластинку 2, состоящую из двух пластинок левовращающего и правовращающего кварца (так называемая пластинка бикварца). Если николи взаимно параллельны, то пластинка бикварца окрашена в серовато-фиолетовый цвет. При малейшем повороте анализатора обе пластинки бикварца резко меняют свою окраску: одна половина приобретает синий, а другая — красный цвет. Таким образом, малейший поворот анализатора может быть легко обнаружен.

На рис. V-10 справа от схем изображены картины, наблюдаемые в окуляре описываемого прибора и других приборов, рассматриваемых ниже. В центре приведена картина, наблюдаемая в момент оптического равновесия, а справа и слева — изменения ее при нарушении оптического равновесия.

Пластинку бикварца 2 помещают между поляризатором 1 и трубкой с раствором 3. Устанавливают анализатор на серовато-фиолетовый оттенок всего поля, а затем в прибор помещают трубку с раствором; при этом оба поля резко меняют свою окраску. Поворотом анализатора добиваются первоначальной окраски всего поля; угол поворота анализатора соответствует углу вращения плоскости поляризации раствором. Преимуществом этого поляриметра является большая чувствительность установки анализатора «на темноту».

На несколько другом принципе основано устройство полутеневых поляриметров. В них в качестве поляризаторов применяют два или три николя. При использовании двух николей (рис. V-10, б) вслед за поляризатором 1 ставят николю 1', занимающий половину поля зрения и слегка повернутый на 2—3°

относительно поляризатора. При этом, если анализатор 4 установлен «на темноту» относительно николя 1', то одна половина поля будет затемнена, а вторая слабо освещена. Если же анализатор установить «на темноту» относительно николя 1, то первая половина поля будет слабо освещена, а вторая затемнена. Между этими двумя положениями анализатора, отличающимися на 2—3°, можно всегда найти такое, при котором оба

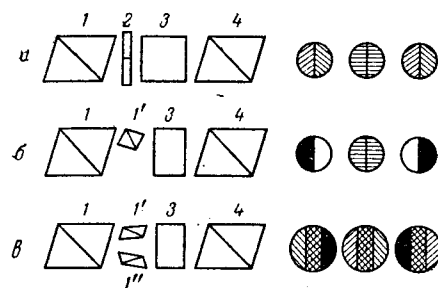


Рис. V-10. Схемы поляриметров различных типов:

1 — поляризатор; 1', 1'' — призмы Николя; 2 — пластинка бикварца; 3 — трубка с раствором; 4 — анализатор.

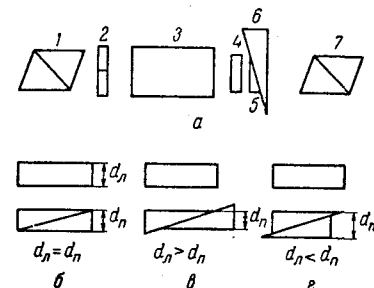


Рис. V-11. Схема клинового поляриметра (а) и схемы работы компенсатора (б, в, г):

а — схема поляриметра; 1 — поляризатор; 2 — пластинка бикварца; 3 — кювета с исследуемым раствором; 4 — пластинка из правовращающего кварца; 5 — неподвижный клин; 6 — подвижный клин из левовращающего кварца; 7 — компенсатор.

поля будут слабо и равномерно освещены. Этот момент равенства освещений (равенства полутеней) и улавливается в анализаторе. При трех николях (рис. V-10, в) николи 1' и 1'' устанавливают под небольшим, противоположным углом по отношению к поляризатору. При положении анализатора «на темноту» правая и левая части поля будут равномерно слабо освещены. При малейшем повороте анализатора 4 в одну или другую сторону выступает резкое изменение — потемнение с одной стороны и посветление с другой. Таким образом, установка николей «на темноту» в полутеневых поляриметрах может быть достигнута очень точно.

Как уже было указано, преимуществом полутеневых приборов является большая точность установки анализатора. Недостатком их следует считать необходимость применения нескольких дорогостоящих николей.

Во многих современных поляриметрах, например в поляриметре-сахариметре (рис. V-11, а), вместо вращения анализатора применяют специальные компенсаторы. Простейшим из них является компенсатор, состоящий из плоскопараллельной пластинки правовращающего кварца и двух клинообразных

пластинок левовращающего кварца, которые могут скользить друг относительно друга. В положении *б* толщина левовращающего кварца $d_{\text{л}}$ равна толщине правовращающего $d_{\text{п}}$, следовательно, пластинки не вращают плоскости поляризации. В положениях *в* и *г*, когда один клин сдвинут относительно другого,

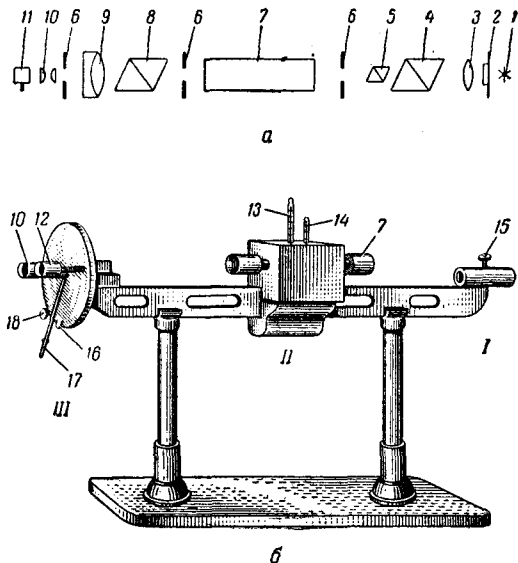


Рис. V-12. Схема (а) и общий вид (б) прецизионного поляриметра:

1—источник света; 2—входная диафрагма; 3, 9—собирательные линзы; 4—поляризатор; 5—дополнительный николю; 6—диафрагмы; 7—поляриметрическая трубка; 8—анализатор; 10—окуляр; 11—защитное стекло окуляра; 12—визирная трубка; 13—термометр; 14—мешалка; 15—рукоятка для вращения дополнительного николя; 16—микрометрический винт; 17—рукоятка для грубой установки анализатора на нуль; 18—винт.

равенство толщин нарушается. Когда $d_{\text{л}} > d_{\text{п}}$, преобладает левое вращение, когда $d_{\text{л}} < d_{\text{п}}$, преобладает правое вращение. Интенсивность вращения зависит от разности $d_{\text{л}} - d_{\text{п}}$ или $d_{\text{п}} - d_{\text{л}}$. Точно измеряя величину сдвига одного клина относительно другого, можно определить угол вращения плоскости поляризации и его знак. Преимущество клиновых поляриметров заключается в увеличении точности отсчетов, так как измерить толщину пластины при изменении положения клина можно точнее, чем измерить угол поворота анализатора.

Выше описаны общие схемы конструкций различных поляриметров; естественно, что поляриметры в действительности гораздо сложнее. На рис. V-12 показаны схема и общий вид

прецизионного поляриметра. Поляриметр состоит из трех основных частей: I — поляризующей части (поляризатора); II — термостата и III — анализирующей части (анализатора). В поляризующую часть входят поляризатор 4 и дополнительный николю 5, занимающий половину оптического поля; николю вращают относительно его оси при помощи рукоятки 15, закрепляемой винтом. Угол поворота николя относительно поляризатора определяется по шкале. Этот поворот дополнительного николя регулирует установку полутеневого равновесия. Поляризационная часть содержит также собирательную линзу 3, входную диафрагму 2, прикрытую защитным стеклом, и диафрагму 6 для выделения центральной части оптического поля.

Термостат II для поддержания постоянной температуры при точных поляриметрических измерениях состоит из водяной или масляной бани, в которую помещают поляриметрическую трубку 7. Баню нагревают газовой горелкой или электрической плиткой (на рисунке не показано). Температуру контролируют термометром 13. Для обеспечения равномерного нагревания жидкость в бане перемешивается мешалкой 14.

Третьей частью прибора является анализирующая часть III. В нее входят анализатор 8, собирательная линза 9, диафрагма 6 и окуляр 10, прикрытый защитным стеклом 11. Вращение анализатора отсчитывается с точностью до $0,1^\circ$ при помощи нониуса, наблюдаемого в визирную трубку 12. Шкала освещается потоком света, отраженным от специальных зеркал, не показанных на рисунке.

Работу с этим поляриметром проводят следующим образом. Зажигают натровую горелку и устанавливают ее на резкое освещение наружной диафрагмы поляризатора. Затем устанавливают анализатор сначала грубо рукояткой 17 на нуль и, закрепив винт 18, устанавливают точно на нуль шкалы микрометрическим винтом 16. Отсчеты делают по двум противоположным нониусам. Если нониусы при этом дают разные показания, то не стремятся к точной установке на нуль, а определяют для каждого положения свои нулевые точки. Поворотом рукоятки 15 устанавливают поле зрения, наблюдаемое в окуляр 10, на резкую равномерную полутень обоих оптических полей. Наливают в баню масло или воду и нагревают до желаемой температуры. Заполняют поляриметрическую трубку 7 исследуемым раствором так, чтобы в трубке не оставалось пузырьков воздуха. При закрывании трубки винтовыми зажимами надо избегать сильного зажима во избежание оптических напряжений, которые могут возникнуть в стекле и исказить поляризационную картину. Трубку вставляют в баню и ожидают достижения постоянной температуры. После этого поворотом анализатора сначала грубо рукояткой 17, а затем точно микрометрическим

винтом 16 добиваются оптического равновесия полутеней; проводят отсчеты по обоим нониусам и подсчитывают среднее значение, которое соответствует углу вращения плоскости поляризации раствором. В случае необходимости вводят поправки на нулевое положение шкалы.

На этом же принципе основан более простой поляриметр-сахариметр марки СМ, выпускаемый отечественной промышленностью, только вместо николей он снабжен поляроидами. В клиновом поляриметре-сахариметре марки СОК анализатор заменен системой кварцевых клиньев, при помощи которых компенсируется вращение плоскости поляризации. Работа на этих поляриметрах не отличается от описанной выше.

При работе с поляриметром любого типа рекомендуется устанавливать оптическое равновесие то с одной, то с другой стороны и брать среднее из нескольких отсчетов.

Шкалу производственных поляриметров часто калибруют непосредственно в процентном содержании исследуемых веществ: сахара, жира, белка и т.п.; при этом длина поляриметрической трубки, навеска вещества и объем растворителя должны быть строго стандартизированы.

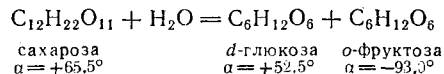
В большинстве случаев объекты для поляриметрического анализа не требуют специальной подготовки и могут быть использованы непосредственно после их получения.

Если для вещества удельное вращение плоскости поляризации α — величина постоянная, то определяют угол вращения плоскости поляризации β и затем, пользуясь формулой

$$C = \frac{\beta}{b\alpha}$$

вычисляют концентрацию C . Если же α , как было указано в § 1 (гл. V), зависит от концентрации, то, определив угол вращения плоскости поляризации, находят концентрацию по калибровочным кривым или по специальным таблицам.

В некоторых случаях проведение поляриметрических исследований усложняется. Например, при определении сахарозы в присутствии других оптически активных веществ пользуются способностью сахарозы инвертировать — гидролизироваться под влиянием кислоты:



Таким образом, в результате инверсии удельное вращение плоскости поляризации изменяется от $+66,5$ до $-20,7$ $[(+52,5 - 93,0)/2]$. Это дает возможность по изменению вращения плоскости поляризации исследуемого раствора после инверсии рассчитать содержание сахарозы.

Более сложным является применение поляриметрического метода определения пенициллина и энзима пенициллиназы при их совместном присутствии. Энзим пенициллиназы разрушает пенициллин. Этот процесс сопровождается уменьшением оптической

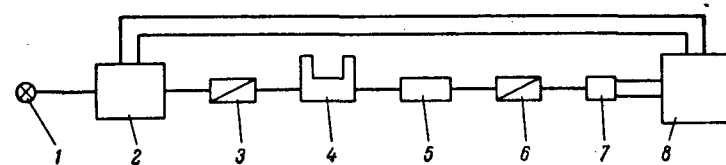


Рис. V-13. Блок-схема спектрополяриметра:

1 — источник света; 2 — монохроматор; 3 — поляризатор; 4 — кювета; 5 — модулятор; 6 — анализатор; 7 — фотоумножитель; 8 — регистрирующее устройство.

активности раствора, так как продукты разрушения, в отличие от пенициллина, оптически неактивны. Наблюдая изменение вращения плоскости поляризации, можно определить содержание пенициллина по времени, необходимому для уменьшения вращения плоскости поляризации почти до нуля. Скорость этого

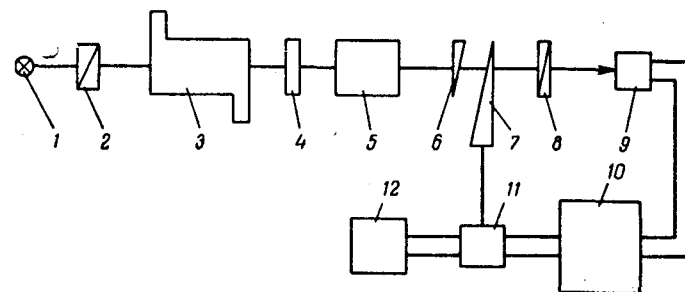


Рис. V-14. Блок-схема автоматического сахариметра:

1 — источник света; 2 — поляризатор; 3 — проточная кювета; 4 — светофильтр; 5 — модулятор; 6 — неподвижный клин компенсатора; 7 — подвижный клин компенсатора; 8 — анализатор; 9 — фотоумножитель (фотоэлемент); 10 — командное устройство; 11 — мотор; 12 — самописец.

процесса, определяемая наклоном прямой зависимости вращения плоскости поляризации от времени, зависит от содержания энзима пенициллиназы. Таким образом, по наклону прямой может быть определено содержание энзима пенициллиназы в исследуемом растворе.

Спектрополяриметры. Принципиальная схема расположения основных блоков спектрополяриметра приведена на рис. V-13. Луч света от кварцевой лампы 1 (так как явление дихроизма в основном наблюдается в ультрафиолетовой области спектра) поступает в монохроматор 2, выделяющий участок спектра определенной длины волны. Этот луч света попадает на кварцевый поляризатор 3. Поляризованный свет проходит через кювету 4 и попадает

на модулятор 5, при помощи которого поляризованный свет модулируется. Модулированные колебания облегчают установление оптического равновесия. Модулированный свет попадает в анализатор 6 и на фотоумножитель 7, способный улавливать очень слабый свет. Сигнал от фотоумножителя передается в регистрирующее устройство 8, связанное с монохроматором. На ленте регистрирующего устройства сразу вычерчивается кривая зависимости дисперсии оптического вращения от длины волны света. Как упоминалось выше, анализ этих кривых позволяет делать ряд теоретических выводов относительно строения исследуемых соединений.

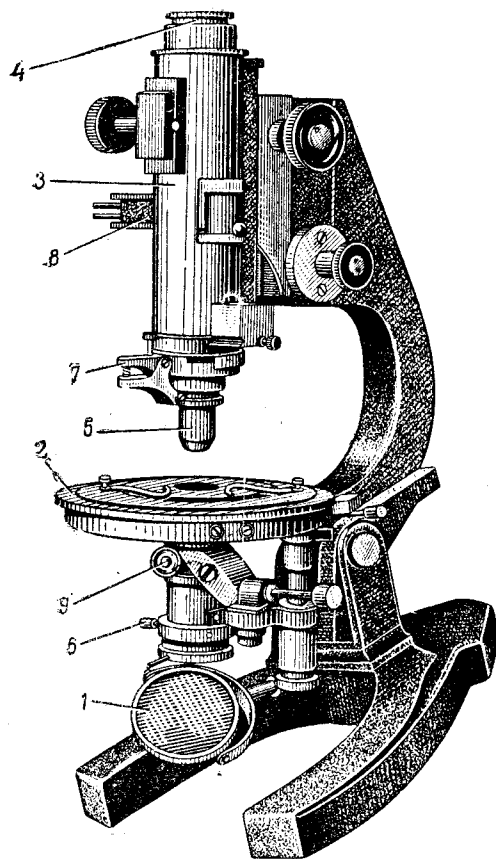


Рис. V-15. Поляризационный микроскоп:

1—осветительное зеркало; 2—предметный столик; 3—тубус зрительной трубы; 4—объектив; 5—окуляр; 6—поляризатор; 7—анализатор; 8—линза Лазо; 9—линза Бертрмана.

жения плоскости поляризации исследуемым первоначальная установка «на темноту», в фотоэлементе возникает фототок, передаваемый на командное устройство 10. Это устройство посылает электрический сигнал и включает мотор 11, который передвигает клин 7 до тех пор, пока не будет скомпенсировано возникающее вращение плоскости поляризации и на фотоэлемент не перестанет попадать свет. Положение клина характеризует угол вращения плоскости поляризации раствором в кювете и, следовательно, его концентрацию. Положение клина фиксируется само-

Автоматический сахариметр. Поляриметрический метод анализа используется для непрерывного контроля некоторых оптически активных жидкостей, например растворов в сахарной промышленности. На рис. V-14 приведена схема автоматического сахариметра завода МОСКИП. Луч света от источника 1 проходит через поляризатор 2 и превращается в поляризованный свет, проходящий через проточную кювету 3, через которую непрерывно течет контролируемый раствор сахара. Раствором сахара плоскость поляризации поворачивается на некоторый угол, в результате чего в ранее настроенном на темноту анализаторе 8 появляется свет, фиксируемый с помощью фотоэлемента или фотоумножителя 9. На пути к анализатору луч света проходит через светофильтр 4, модулятор 5 и компенсатор, состоящий из неподвижного 6 и подвижного 7 кварцевых клиньев из лево- и правовращающего кварца. Подвижной клин передвигается при помощи мотора 11. Когда в результате вращением нарушается перво-

писцем 12, на котором получают непрерывную запись изменений концентрации раствора, протекающего через кювету.

Поляризационный микроскоп МП-2. Общий вид микроскопа показан на рис. V-15. Детально с микроскопом МП-2 можно ознакомиться по соответствующим инструкциям. Когда анализатор отключен, им можно пользоваться как обычным микроскопом. При включении анализатора 7 в зависимости от поворота столика можно установить поляризатор 6 и анализатор 7 «на темноту» или «свет». Исследуемый кристалл помещают на столик 2 и определяют, поворачивая столик, угол вращения плоскости поляризации. Линза Бертрмана 9 позволяет проводить наблюдения в сходящемся поляризованном свете (см. рис. V-9). При введении компенсационных гипсовых пластинок, как указывалось выше, можно определять знак кристалла. Линза Лазо 8 в нижней части микроскопа служит для сильного освещения объекта при работе с большими увеличениями. Более подробные сведения о работе с поляризационными микроскопами изложены в специальных руководствах.

ЛИТЕРАТУРА

- Физические методы органической химии. Том IV. Пер. с англ. под ред. В. Г. Васильева. М., Издательство, 1955. См. с. 184—314.
- Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами. Книга I. Пер. с англ. под ред. Я. М. Варшавского. М., «Химия», 1967. См. с. 420—462.
- Веллюз Л., Легран М., Грохан М. Оптический круговой дихроизм. Пер. с англ. под ред. Ю. И. Гиргадзе. М., «Мир», 1967. 318 с.
- Дисперсия оптического вещества и круговой дихроизм в органической химии. Пер. с англ. под ред. М. В. Волькенштейна. М., «Мир», 1970. 440 с.
- Буракова Т. Н. Кристаллооптические константы и их использование в микрохимическом анализе. Л., изд. ЛГУ, 1964, 130 с.

§ 1. ТЕОРИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО МЕТОДА

В определенных условиях поглощенная атомами вещества энергия может выделяться в виде лучистой энергии. Так, раскаленное тело испускает лучи определенных длин волн. Некоторые вещества обладают способностью светиться «холодным светом», который называется люминесцентным. Люминесцентное свечение может быть вызвано действием различных видов энергии. Свечение вещества может происходить под влиянием бомбардировки его потоком электронов — катодными лучами. Такое свечение называется *катодолуминесценцией*; оно используется в лампах дневного света. Свечение, называемое *триболюминесценцией*, возникает при механическом разрушении кристаллов вещества. Под влиянием энергии химических реакций может происходить свечение, называемое *хемилюминесценцией*. Наконец, свечение может быть вызвано поглощением лучистой энергии — *фотолуминесценция*.

По характеру люминесцентного свечения различают *фосфоресценцию* — свечение, продолжающееся более или менее длительное время после удаления источника возбуждения свечения, и *флуоресценцию* — свечение, прекращающееся сразу же после удаления источника возбуждения.

Все эти виды свечения, сходные по своей природе, объединяются общим понятием *люминесценции*.

Явление люминесценции известно очень давно, однако детальное изучение его начинается только с конца прошлого столетия. Теория люминесцентного излучения была дана на основе квантовой теории света в 30-х годах XX века. Практическое использование этого метода началось еще позднее, примерно в 50-х годах.

Из всех типов люминесценции для аналитических целей используется главным образом явление флуоресценции, вызываемое лучистой энергией. В зависимости от характера процессов, происходящих в флуоресцирующем веществе, различают два вида свечения:

1) свечение дискретными центрами, возникающее тогда, когда поглощают и излучают лучистую энергию одни и те же молекулы (так флуоресцируют жидкости и пары);

2) рекомбинационное свечение, возникающее в том случае, когда в преобразовании энергии принимает участие все флуоресцирующее вещество (такое свечение возникает у кристаллов).

В физико-химических методах анализа используют главным образом дискретное свечение растворов.

Природа люминесцентного излучения может быть рассмотрена на простейшей энергетической модели молекулы. В молекуле наряду с основными энергетическими уровнями E_0 , E_1 , E_2 существует ряд вращательных, колебательных подуровней ν_0' , ν_0'' , ν_1' , ν_1'' и др. (рис. VI-1). В процессе возбуждения электрон переходит на более высокие уровни (I). Эти переходы сопровождаются поглощением энергии, причем

$$E_a = h(\nu_1^0 - \nu_0^0) < E_b = h(\nu_1'' - \nu_0^0) < E_g = h(\nu_2^0 - \nu_0^0) < E_z = h(\nu_2'' - \nu_0^0)$$

Таким образом, переход g требует поглощения лучистой энергии более коротких волн, чем для перехода a или b .

Электрон, находящийся не на нулевом подуровне, может переходить на нулевой подуровень соответствующего уровня (переход d , см. рис. VI-1). Эти переходы соответствуют процессу колебательной дезактивации молекул и происходят во время столкновений с молекулами других веществ или растворителя и не сопровождаются излучением лучистой энергии.

К моменту начала люминесцентного излучения почти все возбужденные электроны находятся на более высоких энергетических подуровнях. Переход электронов на нулевые подуровни может происходить различными путями. Электрон с более высокого подуровня может непосредственно вернуться на нулевой подуровень E_0^0 (переход e и $ж$, см. рис. VI-1). В этом случае энергия излучения равна энергии возбуждения:

$$E_{изл} = E_{пог}$$

Отсюда

$$\nu_{пог} = \nu_{изл} \quad \text{и} \quad \lambda_{пог} = \lambda_{изл}$$

Если электрон с более высокого подуровня сначала переходит на промежуточный подуровень, что не сопровождается выделением лучистой энергии, а затем переходит на подуровень E_0^0 (переход $з$, см. рис. VI-1), то в этом случае

$$E_{изл} < E_{пог}$$

и

$$\nu_{пог} > \nu_{изл} \quad \lambda_{пог} < \lambda_{изл}$$

Спектр излучения при этом сдвигается в сторону более длинных волн. Такое положение наблюдается в большинстве случаев при излучении спектров поглощения и люминесцентного излучения. Оно формулируется

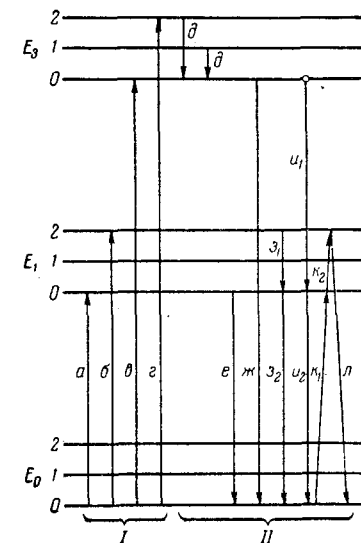


Рис. VI-1. Уровни энергии и электронные переходы.

правилом Стокса — люминесцентное свечение находится в более длинноволновой части спектра, чем поглощенный свет.

Спектральные характеристики лучей, возбуждающих люминесценцию, и самой люминесценции приведены на рис. V-2. В некоторых случаях процесс перехода электрона может происходить ступенчато, с уровня 2 на уровень 1 путем безызлучательного перехода, а с уровня 1 на 0 в сопровождении люминесцентного излучения (переход и, см. рис. VI-1). В этом случае, как и раньше:

$$E_{\text{изл}} < E_{\text{пог}}$$

и

$$\nu_{\text{пог}} > \nu_{\text{изл}} \quad \lambda_{\text{пог}} < \lambda_{\text{изл}}$$

Иногда в результате комбинирования лучистой энергии с тепловой переходы электронов могут происходить ступенчато: с уровня E_0^0 на уровень E_1^0 за счет лучистой энергии, затем с уровня E_1^0 на уровень E_1^2 за счет поглощения тепловой энергии (переход к, см. рис. VI-1). В этом случае при обратном переходе с люминесцентным излучением (переход л, см. рис. VI-1) $E_{\text{пог}} < E_{\text{изл}}$. Такие переходы называются *антистоксовыми* и вероятность их значительно меньше стоксовых переходов.

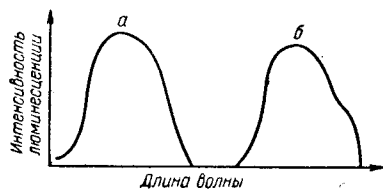


Рис. VI-2. Спектральные характеристики лучей, возбуждающих люминесценцию (а) и люминесцентное свечение (б).

гается *запрещенная зона*, в которой электрон находится в нестабильном состоянии (рис. VI-3). Эти зоны могут находиться на достаточно большом расстоянии друг от друга, могут перекрываться, как это имеет место у металлов.

Электрон, находящийся внутри валентной зоны, получая квант лучистой энергии, способен переходить в зону проводимости (переход 1, см. рис. VI-3). В валентной зоне при этом образуется «дырка», заряженная положительно, которая может передвигаться в кристалле подобно электрону. Возбужденный электрон в зоне проводимости за счет безызлучательного перехода энергии переходит на потолок запрещенной зоны, такой же процесс происходит с «дыркой», которая переходит на дно запрещенной зоны (переходы 2 и 3, см. рис. VI-3). Теперь может произойти процесс заполнения электронами «дырки» (переход 4, см. рис. VI-3). Такой процесс сопровождается излучением кванта лучистой энергии и называется *процессом рекомбинации*. Излучение это называется *рекомбинационным*. В некоторых случаях электрон и «дырка» могут переходить в запрещенную зону на уровни электронной и дырочной ловушек (переходы 5 и 6, см. рис. VI-3). Между электроном и «дыркой» на этих уровнях также может произойти процесс рекомбинации (переход 7, см. рис. VI-3). Процессы излучения 4 и 7 происходят в чистых кристаллах и сопровождаются излучениями с малыми длинами волн. Присутствие в кристаллах некоторых примесей (активаторов) создает в запрещенной зоне новые энергетические уровни: нормальный и возбужденный. На эти уровни могут переходить как электрон, так и «дырка» (переходы 8 и 9, см. рис. VI-3), в результате может происходить рекомбинация электрона и «дырки» с излучением энергии. Это излучение часто лежит в области видимого света. Могут

происходить и другие процессы рекомбинации, например электрона, находящегося на потолке запрещенной зоны, с «дыркой», находящейся на нормальном уровне активатора (переход 11, см. рис. VI-3).

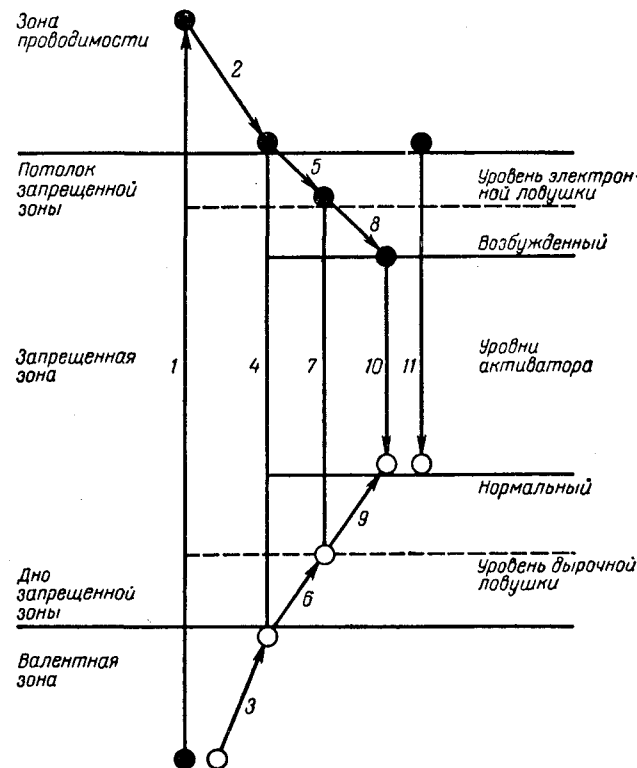


Рис. VI-3. Уровни энергии и электронные переходы в кристаллах.

В действительности процессы излучения люминесценции более сложные, но останавливаться на этих усложнениях в нашем курсе мы не имеем возможности.

Из многочисленных типов люминесценции наибольшее значение имеет флуоресценция, которая характеризуется 4 основными свойствами:

- 1) спектром поглощения и флуоресценции;
- 2) выходом флуоресценции;
- 3) длительностью флуоресценции;
- 4) поляризацией флуоресцентного излучения.

На рис. VI-4 приведены спектральные характеристики некоторых органических веществ. Такие спектральные характеристики, позволяющие отличать одно флуоресцирующее вещество

от другого, используются для качественного флуоресцентного анализа. Максимуму спектра соответствует цвет флуоресцирующего излучения.

Качественное определение природы флуоресцирующего вещества в простейшем случае может быть проведено по цвету флуоресцирующего излучения. Например, некоторые алкалоиды флуоресцируют характерным для них цветом: кокаин — светлосиним, кодеин — слабо-желтым, никотин — темно-фиолетовым.

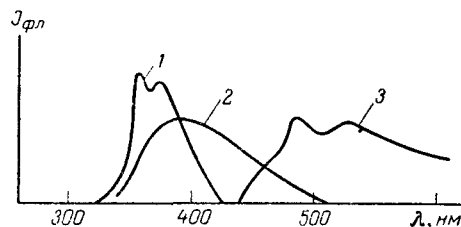


Рис. VI-4. Спектры флуоресценции некоторых веществ: 1 — стильбен; 2 — α-нафтол; 3 — дифенилоксатетраен.

у легковатой, легко исчезающей; у тяжелых битумов — ярко-белой, медленно буреющей до слабой бурой или желтой; у асфальтенов — белой, быстро буреющей до слабой темно-бурой, затем исчезающей.

Качественный флуоресцентный анализ применяют для определения марок стекол, сортов смазочных масел, для исследования минералов и т. п. Для количественного спектрального анализа используют значение выхода флуоресценции B или связанную с ним интенсивность флуоресцентного излучения — $I_{фл}$.

Различают выход флуоресценции энергетический $B_{эн}$, равный отношению излучаемой энергии $E_{фл}$ к поглощенной энергии $E_{пог}$, и квантовый $B_{кв}$, равный отношению числа квантов флуоресценции $N_{фл}$ к числу квантов поглощенной энергии $N_{пог}$. Между этими величинами существует соотношение

$$B_{эн} = \frac{E_{фл}}{E_{пог}} \quad \text{и} \quad B_{кв} = \frac{N_{фл}}{N_{пог}}$$

Отсюда

$$B_{эн} = \frac{h\bar{\nu}_{фл}N_{фл}}{h\bar{\nu}_{пог}N_{пог}} = \frac{\bar{\nu}_{фл}}{\bar{\nu}_{пог}} B_{кв} = \frac{\bar{\lambda}_{пог}}{\bar{\lambda}_{фл}} B_{кв} \quad (VI-1)$$

где $\bar{\lambda}$ и $\bar{\nu}$ — средние длины волн или частоты соответствующего энергетического спектра.

Интенсивность флуоресценции $I_{фл}$ пропорциональна числу квантов флуоресцентного излучения $N_{фл}$. Используя выведенные выше формулы и формулы поглощения светового потока, приведенные в фотометрическом методе

анализа, можем написать ряд соотношений:

$$\begin{aligned} I_{фл} &= KN_{фл} = KN_{пог}B_{кв} \\ N_{пог} &= Ki_{\alpha} = K(i_0 - i_t) \quad i_t = i_0 10^{-\epsilon b C} \\ I_{фл} &= Ki_0 B_{кв} (1 - 10^{-\epsilon b C}) \end{aligned} \quad (VI-2)$$

где K — коэффициент пропорциональности;

i — интенсивность световых потоков.

Разлагая выражение $10^{-\epsilon b C}$ в ряд, получаем

$$10^{-\epsilon b C} = 1 - \epsilon b C \ln 10 + \frac{1}{2} (\epsilon b C \ln 10)^2 - \frac{1}{6} (\epsilon b C \ln 10)^3 \quad (VI-3)$$

Ограничиваясь первыми двумя членами ряда, получаем

$$I_{фл} = Ki_0 B_{кв} \epsilon b C \cdot 2,3 \quad (VI-4)$$

Если величины i_0 , $B_{кв}$, ϵ постоянны, что можно достигнуть проведением опытов в стандартных условиях, то интенсивность флуоресценции будет пропорциональна концентрации флуоресцирующего вещества. Интенсивность флуоресценции обычно

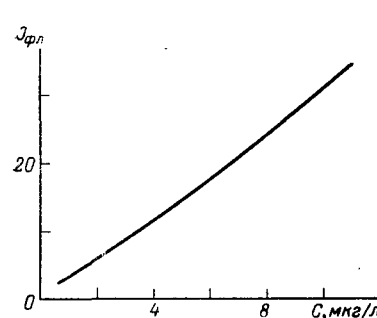


Рис. VI-5. Калибровочный график для флуоресцентного определения алюминия.

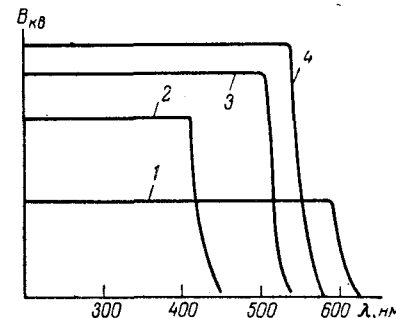


Рис. VI-6. Зависимость квантового выхода люминесценции от длины волны возбуждающего света для некоторых веществ:

1 — родамин; 2 — хиинин; 3 — флуоресцеин; 4 — эритрозин.

измеряют в условных единицах, например показаниях фотоэлемента или фотоумножителя, улавливающих флуоресцентное излучение.

Прямолинейная зависимость между интенсивностью флуоресценции и концентрацией сохраняется только при малых значениях концентрации. При ее увеличении приходится учитывать третий и четвертый член уравнения (VI-3), прямолинейность калибровочного графика нарушается, что, однако, не влияет на возможность использования флуоресценции для количественных определений.

В качестве примера на рис. VI-5 приведен калибровочный график для флуоресцентного определения алюминия с салициль-о-аминофенолом.

Интенсивность флуоресцентного излучения определяется методами, применяемыми в колориметрическом и фотоколориметрическом анализе.

Выход флуоресценции и интенсивность флуоресцентного излучения зависят от ряда факторов.

При возбуждении флуоресценции монохроматическим светом выход зависит от длины волны возбуждающего света. Эта зависимость подчиняется следующему закону (С. И. Вавилов): при люминесценции может сохраниться постоянный квантовый выход, если возбуждающая волна преобразуется в среднем в более длинную. Наоборот, выход люминесценции резко уменьшается при обратном превращении длинных волн в более короткие. Зависимость квантового выхода люминесценции ряда органических веществ от длины волны возбуждающего света приведена на рис. VI-6. Так как интенсивность флуоресценции пропорциональна не только квантовому выходу, но и молярному коэффициенту поглощения, который также зависит от длины волны, зависимость ее от длины волны получается более сложной.

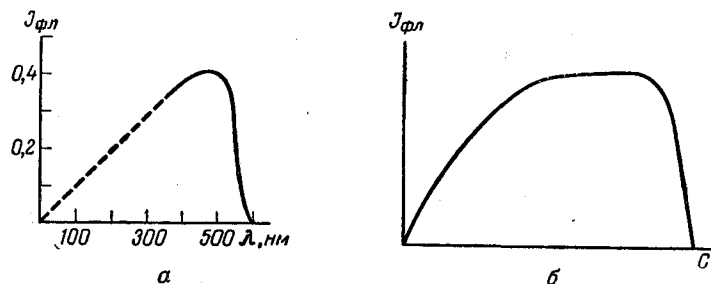


Рис. VI-7. Зависимость интенсивности флуоресценции: а — от длины возбуждающего света; б — от концентрации флуоресцирующего вещества.

При увеличении длины волны возбуждающего света интенсивность флуоресценции возрастает до известного предела, затем в некотором интервале волн остается постоянной, после чего при дальнейшем увеличении длины волны резко падает.

Кривая зависимости интенсивности флуоресценции от длины возбуждающего света приведена на рис. VI-7, а. Вид этой кривой зависит от природы флуоресцирующего вещества. В частности, прекращение флуоресценции (спадающая ветвь кривой) у разных веществ располагается в разном интервале волн, например у родамина в интервале 600—620 нм; у флуоресцеина — 520—540 нм; у хинина — 430—450 нм.

Для количественного анализа особый интерес представляет зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации флуоресцирующего вещества. Характерная кривая зависимости интенсивности флуоресценции от концентрации представлена на рис. VI-7, б. В области малых концентраций между интенсивностью флуоресценции и концентрацией существует прямая пропорциональность. Именно эта область и используется для количественного анализа. Для большинства веществ эта область охватывает концентрации

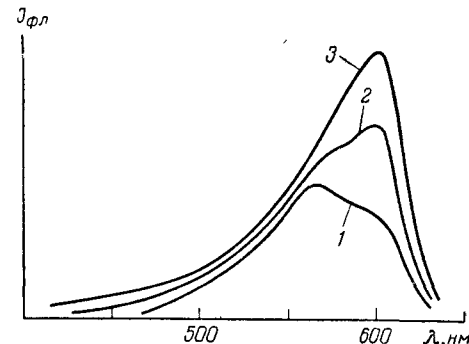


Рис. VI-8. Спектр флуоресценции тионина при различных концентрациях (моль/л): 1 — $2,5 \cdot 10^{-1}$; 2 — $2,5 \cdot 10^{-3}$; 3 — $2,5 \cdot 10^{-6}$.

порядка $10^{-7} - 10^{-4} \text{ моль/л}$. Таким образом, флуоресцентный метод применим для определения незначительных количеств веществ в растворах. С повышением концентрации интенсивность флуоресценции становится почти постоянной, а затем резко падает. Это уменьшение интенсивности флуоресценции с увеличением концентрации называется **концентрационным гашением флуоресценции**. При концентрационном гашении изменяется не только интенсивность, но и спектр флуоресценции. На рис. VI-8 приведены спектры флуоресценции тионина в зависимости от его концентрации. Как видно из рисунка, максимум флуоресценции с уменьшением концентрации смещается в область более коротких волн.

Явление концентрационного гашения флуоресценции объясняется несколькими воздействиями. При увеличении концентрации происходит сближение флуоресцирующих молекул. Это приводит к изменению их энергетических уровней и увеличению количества безызлучательных переходов. При сближении молекул, даже без соударения, возникает возможность резонансного взаимодействия с передачей части энергии. Это также приводит к потере энергии и уменьшению интенсивности флуоресценции. Кроме этого, при сближении молекул возникает возможность взаимодействия их между собой и с молекулами растворителя с образованием сложных ассоциатов, не обладающих способностью флуоресцировать.

Интенсивность флуоресценции сильно зависит от температуры. Повышение температуры приводит к уменьшению интенсивности флуоресценции (рис. VI-9, а), это явление называется

температурным гашением флуоресценции. Очевидно, что флуоресцентный метод анализа следует проводить только при невысоких температурах. Температурное гашение флуоресценции

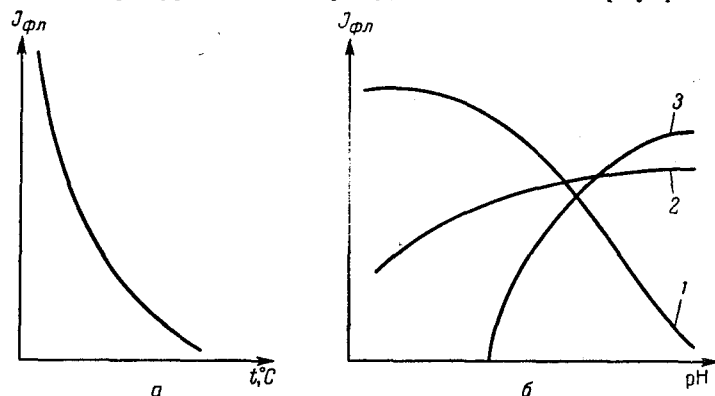


Рис. VI-9. Зависимость выхода флуоресценции от температуры (а) и pH (б).

объясняется тем, что с повышением температуры увеличивается колебательная энергия молекул и возрастает количество безызлучательных переходов. К этому же приводит возможная температурная диссоциация молекул. Однако в некоторых случаях с повышением температуры интенсивность флуоресценции может возрасти в результате образования новых модификаций молекул, обладающих более высокой способностью флуоресцировать.

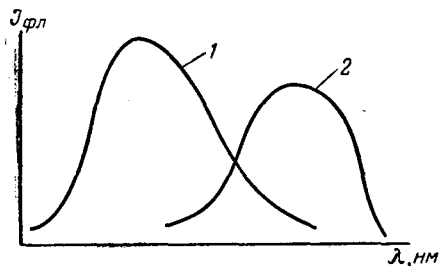


Рис. VI-10. Зависимость спектральной характеристики флуоресценции от pH: 1—кислая среда; 2—основная среда.

нельзя. Для некоторых флуоресцирующих веществ с увеличением pH выход флуоресценции падает (рис. VI-9, б, кривая 1). Для других — повышается (кривая 2). Для флуоресцентных индикаторов флуоресценция возникает только в определенном интервале значений pH (кривая 3).

Для многих веществ с изменением реакции среды изменяется и спектральная характеристика флуоресцирующего вещества (рис. VI-10).

Во многих случаях интенсивность флуоресценции зависит от присутствия в растворе посторонних веществ. Ряд веществ способен гасить флуоресценцию, и в их присутствии интенсивность ее падает. Например, бисульфит натрия, тиосульфат натрия, перманганат калия и другие вещества способны гасить флуоресценцию резорфина. Некоторые вещества, наоборот, способны вызывать усиление флуоресценции. Так действуют на флуоресценцию хинина добавки сульфатов.

Гашение флуоресценции посторонними веществами может быть связано как с химическими, так и с физическими процессами. При химическом гашении флуоресцирующая молекула вступает во взаимодействие с посторонним веществом, образуя нефлуоресцирующее соединение. Одним из таких гасителей является кислород, при окислении которым образуются нефлуоресцирующие продукты. Поэтому часто при стоянии вещества на воздухе его флуоресценция постепенно уменьшается. В некоторых случаях способность ряда металлов давать с флуоресцирующими органическими молекулами нефлуоресцирующие комплексы, т. е. подавлять флуоресценцию органического вещества, используется в аналитических целях для определения этих металлов.

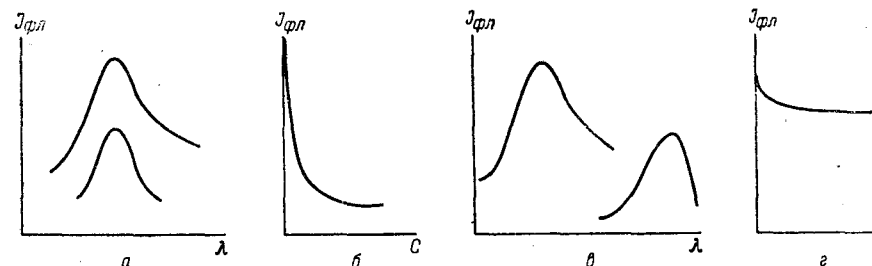


Рис. VI-11. Гашение флуоресценции:

а, б — спектральные характеристики флуоресцирующего и погашающего вещества; в, г — гашение флуоресценции в зависимости от концентрации погашающего вещества.

При физическом гашении флуоресценции происходит передача части энергии возбужденной молекулы в результате безызлучательных переходов молекулам постороннего вещества и снижение в связи с этим интенсивности флуоресценции. При этом, в зависимости от спектра погашающего вещества, могут возникнуть резонансные и нерезонансные гашения. В тех случаях, когда спектры флуоресцирующего вещества и погашающего вещества (рис. VI-11, а) почти совпадают, происходит сильное гашение флуоресценции. Даже небольшие добавки такого вещества резко снижают интенсивность флуоресценции (рис. VI-11, б). Если спектры погашающего вещества и флуоресцирующего сильно отличаются друг от друга (рис. VI-11, в), то в этом случае обмен энергиями происходит менее интенсивно и влияние на интенсивность флуоресценции значительно меньше (рис. VI-11, г).

Гашение посторонними веществами характеризуется отношением выхода флуоресценции без гашения к выходу с гашением B_0/B . Чем интенсивнее гашение, тем это отношение больше.

При проведении флуоресцентных исследований, особенно количественных, необходимо следить за содержанием в растворе

посторонних веществ, способных изменять интенсивность флуоресценции.

Время флуоресценции растворов обычно очень невелико; флуоресценция исчезает сразу же после удаления источника возбуждения. Например, среднее время жизни возбужденного состояния для разных веществ следующее:

Флуоресцеин	$5 \cdot 10^{-9}$ с	Антрацен	$2 \cdot 10^{-7}$ с
Хинин	$4 \cdot 10^{-8}$ с	Нафталин	$3 \cdot 10^{-5}$ с

Для аналитических целей время жизни возбужденного состояния не имеет большого значения.

При возбуждении флуоресценции поляризованным светом происходит поляризация флуоресцентного излучения, при этом она может наблюдаться как в плоскости, параллельной к плоскости колебаний света, вызывающего флуоресценцию, i_{\parallel} , так и в плоскости, перпендикулярной к ней i_{\perp} (рис. VI-12).

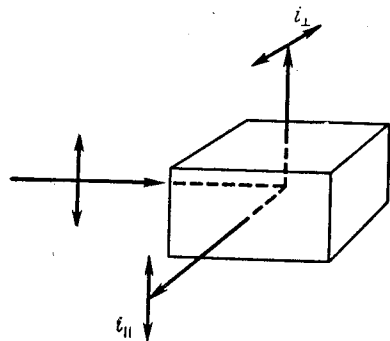


Рис. VI-12. Схема поляризации флуоресцентного излучения.

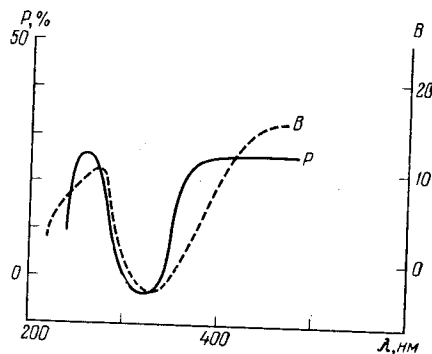


Рис. VI-13. Зависимость степени поляризации флуоресценции P и выхода флуоресценции B от длины волны для бензофлавина.

Поляризационная способность флуоресцирующего раствора характеризуется степенью поляризации:

$$P = \frac{i_{\parallel} - i_{\perp}}{i_{\parallel} + i_{\perp}} \quad \text{или} \quad P = \frac{i_{\parallel} - i_{\perp}}{i_{\parallel} + i_{\perp}} 100 \quad (\text{VI-5})$$

Степень поляризации, как и выход флуоресценции, зависит от длины волны (рис. VI-13).

Спектральные кривые флуоресценции, вызываемой поляризованным светом, зависят от природы вещества и иногда дают возможность достаточно четко идентифицировать вещества с близкими спектрами поглощения. На рис. VI-14 приведены спектры поглощения и степени поляризации флуоресценции флуоресцеина и родамина. Как видно из рис. VI-14, по спектрам поляризации эти вещества различаются лучше, чем по спектрам поглощения. В затруднительных случаях спектр поляризации флуоресценции часто позволяет точнее идентифицировать вещества.

Как и выход флуоресценции, степень поляризации флуоресценции зависит от pH, температуры, концентрации флуоресцирующего вещества. В отличие от выхода флуоресценции, который всегда падает с увеличением температуры, зависимость степени поляризации флуоресценции от температуры носит более сложный характер и зависит еще и от концентрации. На рис. VI-15 приведены эти зависимости от различных концентраций родамина В. Как видно из этих данных, температурная зависимость проходит через минимум примерно при концентрации 10^{-3} моль/л.

Несмотря на то, что между степенью поляризации флуоресценции и концентрацией, как и для выхода флуоресценции на определенном интервале концентраций, существует прямая зависимость, она для аналитических целей используется сравнительно редко. Практического приложения поляризация флуоресценции пока еще не нашла.

В аналитической химии помимо фотолюминесцентных методов используются хемилюминесцентные методы и, в первую очередь, хемилюминесцентные индикаторы. При хемилюминесценции атом или молекула возбуждаются за счет химической реакции, обычно окисления. После этого возбужденный атом, как это было описано выше, излучает поглощенную энергию в виде люминесцентного свечения.

Изложенные выше закономерности в полной мере относятся к явлению свечения кристаллов — рекомбинационному свечению. Характер свечения, т. е.

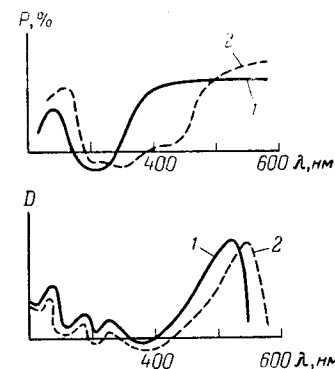


Рис. VI-14. Спектры поляризации и поглощения флуоресценции флуоресцеина (1) и родамина (2).

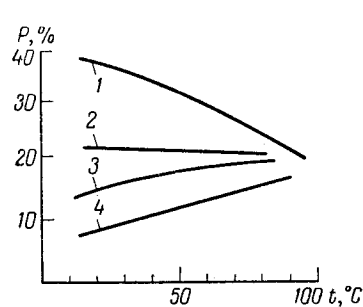


Рис. VI-15. Зависимость степени поляризации флуоресценции от температуры различных концентраций (моль/л) родамина В: 1— 10^{-2} ; 2— 10^{-3} ; 3— 10^{-4} ; 4— 10^{-5} .

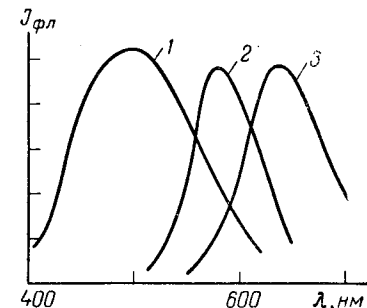


Рис. VI-16. Спектральные кривые кристаллов сульфида стронция, активированных: 1—медью; 2—марганцем; 3—европием.

спектральная характеристика кристаллов, зависит от природы примесей (активаторов). На рис. VI-16 приведены спектры кристаллов сульфида стронция, активированного различными веществами. В определенных условиях между интенсивностью излучения и концентрацией активатора существует линейная зависимость (рис. VI-17). Использование рекомбинационного свечения в аналитических целях более ограничено, чем применение флуоресценции в растворах.

При проведении количественного флуоресцентного анализа необходимо считаться с характером кривых поглощения самого флуоресцирующего раствора. Для ряда растворов эти кривые зеркально симметричны. В зависимости от природы вещества кривые поглощения и флуоресценции могут располагаться изолированно или перекрывать друг друга (рис. VI-18).

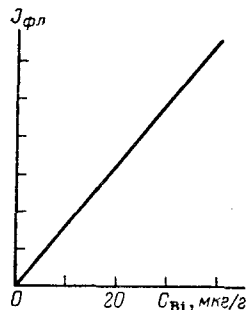
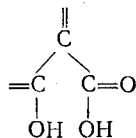


Рис. VI-17. Зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации активатора.

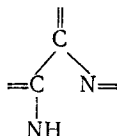
Флуоресцирующий раствор антрацена в диоксане не поглощает флуоресцентного излучения, а в растворе флуоресцеина некоторая часть флуоресцентного излучения (на рисунке заштрихованная область) поглощается самим раствором. Поэтому при прохождении флуоресцентного излучения через раствор некоторая часть излучения поглощается и флуоресценция ослабляется. В этом случае необходимо проводить исследование так, чтобы поглощающий слой раствора был возможно меньше.

На протекание флуоресцентных реакций существенное влияние оказывают некоторые специфические группировки. Например, известны следующие специфические группировки:

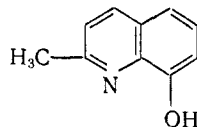
на Be



на Cu



Однако ряд флуоресцентных реагентов на Be не содержит указанной группировки, например 8-оксихинальдин:



Очень многие флуоресцентные реагенты дают флуоресцентные реакции с большим числом ионов, и, наоборот, для многих ионов имеется значительное число специфических флуоресцент-

ных реагентов. Например, по данным Е. А. Божевольнова из 41 флуоресцентного реагента 7 реагируют с ионом алюминия, 10 с ионом бериллия; 2,3-диаминонафталин в 0,1 н. хлористоводородной кислоте при экстрагировании декалином дает реакцию (0,0004 мгк/мл) только на селен. Как и для фотометрии, большое значение имеют заместители в органической молекуле. Введение галогенов или нитрогруппы уменьшает флуоресценцию, введение группы OH или NH₂ — увеличивает.

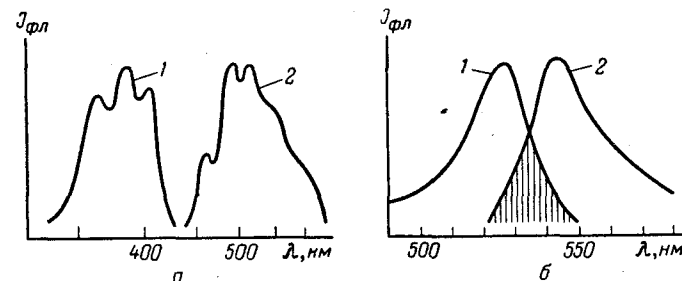


Рис. VI-18. Спектральные кривые поглощения (1) и флуоресценции (2) для некоторых веществ: а — раствор антрацена в диоксане; б — щелочной раствор флуоресцеина.

Флуоресцентный метод может быть использован для прямого и косвенного анализа. Прямые определения ведут непосредственно по флуоресценции исследуемого объекта. Необходимо заметить, что среди неорганических веществ очень мало веществ, способных флуоресцировать самостоятельно. К числу таких веществ относятся соединения урана и редкоземельных элементов — церия, европия, самария и др. Значительно чаще встречаются флуоресцирующие органические вещества, например резорцин, хинин, морфин и многие другие.

Использование органических реагентов для флуоресцентного определения неорганических ионов основано на трех реакциях:

- 1) возникновении флуоресценции в присутствии определяемого катиона при использовании нефлуоресцирующего реагента;
- 2) изменении спектра флуоресценции реагента в присутствии данного катиона;

3) гашении флуоресценции реагента в присутствии катиона.

Например, оксихинолин дает реакции I типа, т. е. сам реактив не флуоресцирует и флуоресценция возникает только в присутствии того или другого катиона. Такую же реакцию дают бензоин, люмогаллион и другие. Морин с различными катионами дает реакции II типа; в присутствии различных катионов изменяется интенсивность и окраска флуоресценции морина, из синевато-зеленой она переходит в чисто зеленую, желто-зеленую

или желтую. Подобную же реакцию дают ализарин, родамин и многие другие.

Некоторые органические реагенты*, применяемые в флуоресцентном анализе, указаны в табл. VI-1.

Таблица VI-1. Реагенты для флуоресцентного анализа

Реагент	Определяемый ион	Цвет флуоресценции	Условия определения	Чувствительность, мкг/мл
о-Оксихинолин		Не флуоресцирует	—	—
	Al	Желто-зеленый	pH = 6,5—9,5	0,025
	Be	То же	pH = 9,2	1,0
	Ga	Желтый	pH = 2,6	0,03
	In	»	pH = 3,5—3,7	0,1
	Sc	Желто-оранжевый	pH = 7,0	0,2
Салицилаль-о-аминофенол		Не флуоресцирует	—	—
	Al	Зеленый	pH = 5,8—6,0	0,0005
	Ga	Зелено-желтый	pH = 4,0—5,0	0,15
	Ge	То же	pH = 7,1	0,4
	In	»	pH = 5,6	0,2
	Sc	Зеленый	pH = 6,2	0,2
Морин		Синевато-зеленый	—	—
	Al	Желто-зеленый	pH = 3,0—4,5	0,0005
	Be	То же	0,035 н. HCl	0,001
	Zr	»	2 н. HCl	0,001
	Th	Зеленый	pH = 2,5—5,0	1,0
	Sn	То же	0,05 н. HCl	0,05
Семикарбазон		Желто-зеленый	—	—
	Zn	Синий	pH = 6,2	0,2
	Sc	Сине-голубой	pH = 5,6	0,01
салицилового альдегида		То же	pH = 3,4	0,02
	Ga	То же	pH = 3,4	0,02

Как видно из этой таблицы, в большинстве случаев тот или другой органический реагент дает одинаковую окраску флуоресценции с рядом неорганических ионов. Однако регулируя pH раствора и другие условия реакции, можно в некоторых случаях

* Достаточно полная таблица флуоресцентных реагентов и определяемых флуоресцентным методом ионов приведена в «Справочнике химика», Т. IV. М., «Химия», 1965. См. с. 461.

реакцию проводить так, чтобы флуоресценцию давал только один из ионов, т. е. чтобы флуоресцентное определение стало специфическим для этого иона. Для некоторых ионов — железа, фтора, селена и других — флуоресцентное определение основано на гашении флуоресценции других веществ. Так, ион фтора может быть определен по гашению флуоресценции алюминия с флуоресцином и другими веществами. При этом ион фтора, связываясь с алюминием в прочный комплекс, разрушает флуоресцирующее соединение алюминия с флуоресцином. Аналогично действует цинк на флуоресценцию роданина С в присутствии роданидов. При добавлении цинка к флуоресцирующему роданин-роданидному раствору интенсивность флуоресценции уменьшается вследствие образования нефлуоресцирующего цинк-роданид-роданинного комплекса (рис. VI-19).

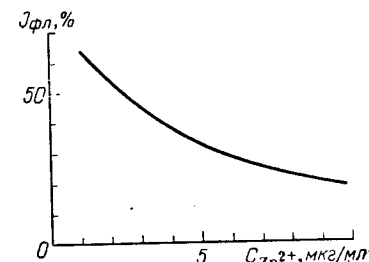


Рис. VI-19. Гашение флуоресценции роданин-роданидного раствора цинком.

В косвенном флуоресцентном анализе флуоресценция служит индикатором, указывающим окончание процесса определения данного иона или вещества. Флуоресцентные индикаторы находят применение почти во всех методах объемного анализа и особенно широкое в методе нейтрализации (табл. VI-2).

Таблица VI-2. Флуоресцентные индикаторы для метода нейтрализации*

Индикатор	pH перехода	Изменение окраски
Одноцветные индикаторы		
β-нафталин	2,8—4,4	Нет окраски — фиолетовая
эритрозин	4,0—4,5	Нет окраски — зеленая
хинин	9,5—10,0	Фиолетовая — нет окраски
Двухцветные индикаторы		
акридин	4,8—5,0	Зеленая — лиловая
1,5-нафтиламинсульфокислота	12,0—13,0	Синяя — зеленая

* Более подробный список флуоресцентных индикаторов для метода нейтрализации приведен в книге Ю. Ю. Лурье. Справочник по аналитической химии. М., «Химия», 1970. См. с. 152—156.

Флуоресцентные индикаторы могут быть применены и в методе окислительно-восстановительного титрования вследствие способности некоторых веществ флуоресцировать только в окисленной или восстановленной форме. Например, нитронафтил-

амины флуоресцируют только в восстановленной форме, а резорфин — только в окисленной. Резорфин удобен при титровании гипохлоритами и гипобромитами; добавление к титруемому раствору избытка этих веществ вызывает появление интенсивной флуоресценции. При титровании сульфатом церия ионов железа (II) в присутствии силоксена флуоресценция раствора, наоборот, исчезает после добавления избытка окислителя. При окислительно-восстановительных титрованиях применяются также хемиллюминесцентные индикаторы. Например, люминол в щелочном растворе не люминесцирует, а под влиянием окислителей — KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и других — возникает хемиллюминесценция окисленной формы продукта зеленого цвета. Особенно яркая хемиллюминесценция возникает в присутствии некоторых катализаторов, например четырехокси осмия. Так как возникновение хемиллюминесценции происходит в определенном интервале pH, эти индикаторы могут быть также использованы для титрований по методу нейтрализации.

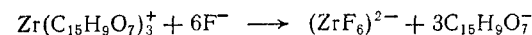
Применение адсорбционных флуоресцентных индикаторов в методе осаждения значительно повышает точность определения точки эквивалентности. Так, если к раствору нитрата серебра добавить флуоресцин, возникает яркая зеленая флуоресценция. При добавлении к раствору небольших количеств хлорида флуоресценция исчезает, так как флуоресцин адсорбируется осадком хлорида серебра. Первые капли раствора хлорида, прибавленные после достижения точки эквивалентности, вызывают перезаряджение частиц хлорида серебра, флуоресцин десорбируется, и в растворе снова возникает яркая флуоресценция.

В аргентометрии могут быть применены флуоресцентные индикаторы: эозин, родамин, флоксин и др. В меркуриметрии могут быть использованы умбеллиферон, хининсульфат и др.

В комплексонометрическом титровании используются флуоресцентные индикаторы, дающие с определяемым ионом флуоресцирующие соединения, разрушаемые комплексоном. В этом случае в точке эквивалентности наблюдается гашение флуоресценции. Так, флуорексон с ионами кальция в щелочной среде дает соединение, флуоресцирующее желто-зеленым цветом. По мере связывания ионов кальция комплексоном флуоресценция ослабевает и в точке эквивалентности исчезает. Для этой же цели применяются производные бензоина, умбеллиферон и др.

Флуоресцентные индикаторы обладают рядом преимуществ по сравнению с обычными индикаторами. Прежде всего, пользуясь ими, можно титровать непрозрачные или окрашенные растворы. Эти индикаторы для метода нейтрализации, как видно из табл. VI-2, обладают более узким, чем другие индикаторы, интервалом перехода окраски, что во многих случаях бывает очень ценным.

Для косвенного флуоресцентного определения может быть использовано описанное выше гашение флуоресценции. В этом случае конец титрования определяется по кривой ослабления флуоресценции. На рис. VI-20 приведена кривая титрования флуоресцирующего цирконий-моринового комплекса ионами фтора. При этом в результате реакции



флуоресцирующий комплекс циркония с морином превращается в нефлуоресцирующий комплекс циркония с фтором и слабо флуоресцирующий остаток морины.

Последнее время в практике флуоресцентного анализа начали применяться кристаллофосфоры. В качестве основы применяются CaO , CaSO_4 , NaF и другие тугоплавкие соединения.

При добавке в эти соединения активаторов (солей или окислов железа, таллия и других) и обработке нагреванием или облучением ультрафиолетовыми лучами возникает фосфоресценция, интенсивность которой пропорциональна содержанию активатора. Чувствительность таких определений для некоторых ионов очень велика. Например, чувствительность определения сурьмы с окисью кальция в качестве флюса — 10^{-6} мкг, в то время как чувствительность флуоресцентного определения ее с морином — 1 мкг. Для висмута нет чувствительной флуоресцентной реакции, а фосфоресцентным методом с окисью кальция можно открыть до 10^{-4} мкг Вi. Правда, определения с использованием кристаллофосфоров требуют значительно больше времени, чем с использованием флуоресцентных реакций, так как получение кристаллофосфоров связано с очень тонким измельчением, перемешиванием и сплавлением. Широкого применения этот метод пока не нашел.

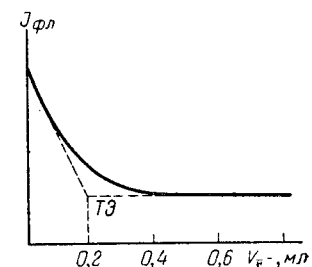


Рис. VI-20. Кривая флуоресцентного титрования.

§ 2. АППАРАТУРА И ПРАКТИКА ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО МЕТОДА

Основными узлами аппаратуры для флуоресцентного анализа являются осветитель со светофильтрами, кюветы, диафрагмы и узел определения интенсивности флуоресценции.

Для флуоресцентного анализа применяют осветители с излучением, богатым коротковолновыми ультрафиолетовыми лучами. В качестве таких осветителей в большинстве лабораторных приборов для флуоресцентного анализа используют ртутные лампы. Ртутная лампа представляет собой стеклянный сосуд с двумя электродами, заполненный парами ртути. Ртутные лампы, ис-

пользуемые в флуорометрах, бывают низкого и высокого давления; с повышением давления увеличивается мощность лампы, но и усложняется работа с ней.

Спектры ртутных ламп располагаются в области ближней ультрафиолетовой и фиолетовой частях спектра. Поэтому в узел осветителя всегда включают специальные светофильтры — увиолевые стекла, пропускающие ультрафиолетовые лучи и задерживающие лучи видимой части спектра. На рис. VI-21 представлены кривые пропускания увиолевых светофильтров некоторых марок. Как видно из приведенных кривых, светофильтры пропускают значительные количества инфракрасных лучей, и поэтому в ряде случаев требуются дополнительные эти лучи.

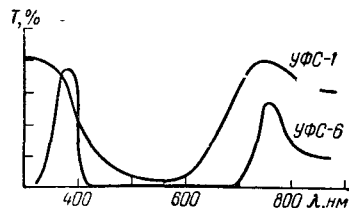


Рис. VI-21. Спектральные кривые пропускания увиолевых светофильтров.

Кюветы и диафрагмы применяются в флуоресцентном анализе такие же, как и в фотоколориметрическом методе.

Важным вопросом является взаимное расположение источника освещения, кюветы и наблюдателя или приемника флуоресцентного излучения. На рис. VI-22 показаны различные случаи их взаимного расположения.

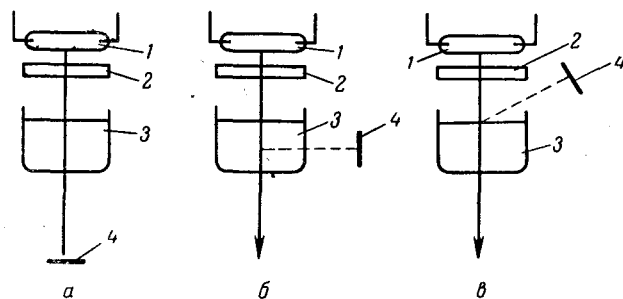


Рис. VI-22. Схемы наблюдения флуоресценции:

1 — ртутная лампа; 2 — светофильтр; 3 — кювета; 4 — приемник флуоресценции.

В первом случае (рис. VI-22, а) в приемник излучения 4 попадают не только лучи флуоресценции, но и лучи, не поглощенные увиолевым фильтром 2. Эти лучи сильно затрудняют наблюдение флуоресценции, и поэтому такая схема обычно не применяется. При втором положении осветителя, кюветы и наблюдателя (рис. VI-22, б) принимается только флуоресцентное излучение раствора. Такое расположение используется во многих флуорометрах. В тех случаях, когда раствор сильно поглощает флуоресцентное излучение, о чем упоминалось выше, применяют

схему расположения, приведенную на рис. VI-22, в. Эта схема может быть применена только для сильно флуоресцирующих растворов.

В качестве приемника флуоресцирующего излучения может в простейших приборах служить глаз человека, в более сложных, описанных в гл. II, — фотоэлементы и фотоумножители. В зависимости от цвета флуоресценции можно подобрать подходящий фотоэлемент и светофильтр.

Качественный флуоресцентный анализ, а также количественный анализ методами стандартных серий и флуориметрического титрования могут быть осуществлены при помощи простейших флуоресцентных осветителей, состоящих из ртутной лампы и увиолевого светофильтра. Отечественная промышленность выпускает осветители марок ЛЮМ-1, КП-1Н; для освещения больших поверхностей, например хроматограмм, удобен осветитель ПУФ-5 и др.

Работу по визуальной флуориметрии рекомендуется проводить в затемненной комнате, чтобы избежать мешающего влияния дневного света, так как в большинстве случаев интенсивность флуоресценции слабая. Для фотометрических исследований флуоресценции применяют приборы, в принципе мало отличающиеся от описанных выше различных фотоколориметров.

Особенностями фотометрических флуорометров можно считать использование в качестве приемника флуоресценции высокочувствительных фотоумножителей и применение увиолевых светофильтров для задержки видимой части возбуждающего света.

Показания фотоэлемента характеризуют интенсивность флуоресценции. В некоторых случаях флуорометры строятся по двухплечей схеме, описанной для фотоколориметров. По этой схеме построены флуорометры типа ФМ-1, «ФЛЮМ», ФО-1 и др. В литературе описаны приставки к спектрофотометру СФ-4, позволяющие использовать его для флуориметрических измерений. Такого же типа флуорометры описаны для исследований флуоресценций кристаллофосфоров.

Флуоресцентный метод определения точки эквивалентности использован в автоматическом титриметре «Ультрафиолет», выпускаемом отечественной промышленностью. В этом приборе поток ультрафиолетовых лучей возбуждает флуоресценцию титруемого раствора, которая фиксируется. В процессе титрования из автоматической бюретки возникает или исчезает флуоресценция раствора. Изменение интенсивности флуоресценции передается от фотоумножителя через усилители в блок титрования, при помощи которого перекрывается клапан автоматической бюретки. Показания автоматической бюретки фиксируются специальным счетчиком.

Для подавляющего большинства элементов найдены подходящие реагенты и разработаны методы флуоресцентного анализа. Исключение составляют фосфор, бром, барий и некоторые другие элементы. Количественный флуоресцентный анализ широко применяется для определения в минеральном сырье галлия до $10^{-5}\%$, рения до $10^{-4}\%$, таллия до $10^{-5}\%$ и ряда других элементов. Описано определение алюминия в сталях и меди в латунях, бронзах, металлическом цинке. Флуориметрическим методом определяются следовые количества селена и теллура (до 10^{-5}) в мышьяке, арсениде галлия, в материалах полупроводниковой промышленности. Флуориметрические методы используют в анализе чистых реактивов, воды, кислот.

Люминесцентный метод широко применяют в сортовом анализе, где люминесценция используется для исследования нехимических процессов. В качестве примера можно привести способ распознавания различных семян по их люминесценции. Так, безлозерным сортам овса свойственна голубоватая люминесценция, желтозерным — темно-коричневая. Свежие семена гороха и фасоли флуоресцируют фиолетовым светом, а старые не флуоресцируют. Люминесцентный метод оказался удобным для диагностики зараженности семян пшеницы пыльной головней. Здоровые семена флуоресцируют ровным сине-голубоватым цветом, а зараженные — не флуоресцируют.

В металлической и машиностроительной промышленности люминесцентный анализ применяют для поверхностной дефектоскопии. Исследуемую деталь погружают в люминесцирующий раствор — флуорохром в петролейном эфире, керосиново-масляную смесь с диметилкоэроксидом и др. Затем с детали соответствующим растворителем смывают флуоресцентный раствор, который остается только в капиллярных поверхностных трещинах. После этого деталь рассматривают в камере для флуоресцентных наблюдений; все трещины на детали ясно выступают в виде флуоресцирующих линий.

Широко применяется сортовой метод люминесцентного анализа в резиновой и других отраслях промышленности.

При работе с ультрафиолетовым светом всегда следует иметь в виду возможность вредного действия этих лучей. При прохождении ультрафиолетовых лучей через слой воздуха молекулы кислорода образуют озон, повышенная концентрация которого в воздухе вредна для здоровья. Поэтому помещения, где ведут работу с ультрафиолетовым светом, необходимо тщательно вентилировать. Попадание ультрафиолетовых лучей в глаза может вызвать болезненные ожоги. Поэтому нельзя работать с источниками ультрафиолетового излучения без специальных защитных очков.

ЛИТЕРАТУРА

- Люминесцентный анализ. М., Физматгиз, 1961. 399 с.
 Юинг Г. В. Инструментальные методы химического анализа. Пер. с англ. под ред. Г. Н. Баласанова. М., Госатомиздат, 1963. См. с. 244—259.
 Божевольнов Е. А. Люминесцентный анализ неорганических веществ. М., «Химия», 1966. 415 с.
 Столяров К. П., Григорьев Н. Н. Введение в люминесцентный анализ неорганических веществ. М., «Химия», 1966. 363 с.
 Юденфренд С. Флуоресцентный анализ в биологии и медицине. Пер. с англ. под ред. Д. Н. Мейселя. М., «Мир», 1965. 484 с.
 Шербов Д. П. Флуориметрия в химическом анализе минерального сырья. М., «Недра», 1965. 259 с.

Эта глава посвящена методам определения элементного состава вещества по атомным оптическим и рентгеновским характеристическим спектрам.

К оптическому спектральному анализу относятся *эмиссионный* и *флуоресцентный* методы, которые основаны на исследовании спектров испускания, и *атомно-абсорбционный* метод, основанный на исследовании спектров поглощения.

К рентгеновскому спектральному анализу относятся *анализ по первичным спектрам* и *рентгеновский флуоресцентный метод*, основанные на исследовании спектров испускания, и *анализ по спектрам поглощения*, имеющий ряд вариантов.

Возникновение как оптических, так и рентгеновских атомных характеристических спектров связано с перестройками атомных электронных оболочек в результате определенных внешних воздействий.

Оптические и рентгеновские атомные спектры имеют аналогичное происхождение, поэтому теоретические основы и принципы обоих методов рассматриваются вместе. Однако аппаратура и приемы работы в этих методах различны, они поэтому рассматриваются раздельно.

§ 1. ТЕОРИЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Характеристические атомные спектры

Общие сведения. Строение внешних электронных оболочек атомов определяет особенности атомных оптических спектров элементов, отсюда внешние валентные электроны называют также и *оптическими электронами*. Атомы со сходными внешними электронными оболочками имеют не только сходные химические свойства, но и близкие по строению оптические спектры. Оптические характеристические спектры элементов можно наблюдать только в том случае, когда их атомы изолированы, т. е. когда исследуемое вещество «атомизировано» и имеет при этом малую плотность.

Строение внутренних электронных оболочек определяет особенности рентгеновских атомных характеристических спектров.

При образовании молекул внутренние электронные оболочки атомов практически не претерпевают изменений, поэтому рентгеновские характеристические спектры отдельных атомов можно наблюдать даже тогда, когда они связаны в молекулу.

В изолированном атоме распределение электронов на энергетических уровнях соответствует минимуму его внутренней энергии, и он находится в основном, или нормальном, состоянии. При определенных условиях атом может быть переведен в возбужденное состояние или же в состояние ионизации.

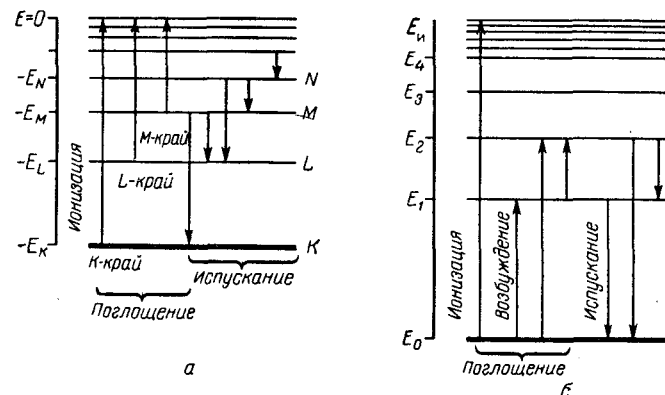


Рис. VII-1. Схема энергетических состояний атома: а — схема оптических уровней; б — схема рентгеновских уровней.

Возбужденные состояния, как и состояния ионизации, характеризуются дополнительной энергией, которая может принимать лишь определенные значения. Поэтому внутренняя энергия атома при возбуждении и ионизации изменяется скачками. Каждому элементу присущи свои характерные энергетические состояния возбуждения и ионизации, которые зависят от заряда атомного ядра и от строения электронных оболочек.

Энергия, необходимая для перевода атома из основного состояния в какое-либо возбужденное состояние, называется *энергией возбуждения*, а энергия, необходимая для ионизации, — *энергией ионизации*.

Энергетические состояния атома — уровни энергии изображают параллельными отрезками, расстояние между которыми пропорционально разности их энергий (рис. VII-1). Разрешенные изменения энергетических состояний атома (иона), так называемые дозволённые энергетические переходы, изображают на диаграммах стрелками или же отрезками прямых, соединяющими начальный и конечный уровни. Число уровней очень велико и они становятся чаще по мере удаления от основного

стационарного уровня и приближения к границе, соответствующей энергии ионизации.

Рентгеновские спектры связаны с перестройкой внутренних K -, L -, M - и других оболочек. В этом случае энергетические уровни схематически изображают так, как показано на рис. VII-1, а.

Условно энергия ионизованного атома принята равной нулю ($E = 0$), и энергию каждой стационарной оболочки обозначают со знаком минус. Чем ближе оболочка к ядру, тем больше абсолютное значение ее энергии. Энергия ΔE , затрачиваемая на ионизацию, равна:

$$\Delta E_1 = E_0 - (-E_K) = E_0 + E_K = 0 + E_K$$

или

$$\Delta E_2 = E_0 - (-E_L) = E_0 + E_L$$

при этом $E_K > E_L > E_M$ и т. д., т. е. энергия ионизации каждого атома возрастает по мере приближения оболочки к ядру, увеличиваясь приблизительно пропорционально квадрату заряда ядра Z^2 . Число возможных состояний также увеличивается по мере увеличения Z . В рентгеновском анализе разделяют элементы на легкие, имеющие низкие энергии ионизации $E_K < 1,5$ кэВ с атомными номерами $Z \leq 12$, и тяжелые с атомными номерами $Z > 12$, энергия ионизации которых больше 1,5 кэВ. Такое деление связано с необходимостью применять для определения элемента каждой группы особую аппаратуру и особые методы анализа.

Так как рентгеновские спектры возникают в результате поглощения энергии, то этот процесс в рентгеновском анализе называют также *возбуждением*, а энергию ионизации — *энергией возбуждения*. Более принято энергию ионизации называть *краем поглощения*.

Для описания *оптических спектров* пользуются схемой, представленной на рис. VII-1, б. Значение энергии $E_0 = 0$ в этом случае приписывается невозбужденному атому (иону), а энергия каждого возбужденного состояния больше нуля. Порции энергии, поглощаемые атомом (ионом) при возбуждении, равны ΔE — разностям энергий соответствующих двух уровней — конечного и начального. Например, $E_1 - E_0$; $E_2 - E_1$; ... $E_m - E_i$; энергия, поглощаемая при ионизации, равна $E_\infty - E_0$.

Число допустимых энергетических состояний атома изменяется периодически по мере увеличения номера элемента. Наиболее просты схемы энергетических состояний элементов первой группы, имеющих по одному внешнему электрону при заполненных предыдущих оболочках. Наиболее сложные системы у «переходных» элементов, лантаноидов и других с достраивающимися

нижними d - и f -подуровнями и с несколькими оптическими электронами на последнем уровне.

Таким образом, в пределах каждого периода таблицы Менделеева схема энергетических состояний атомов усложняется по мере увеличения атомного номера.

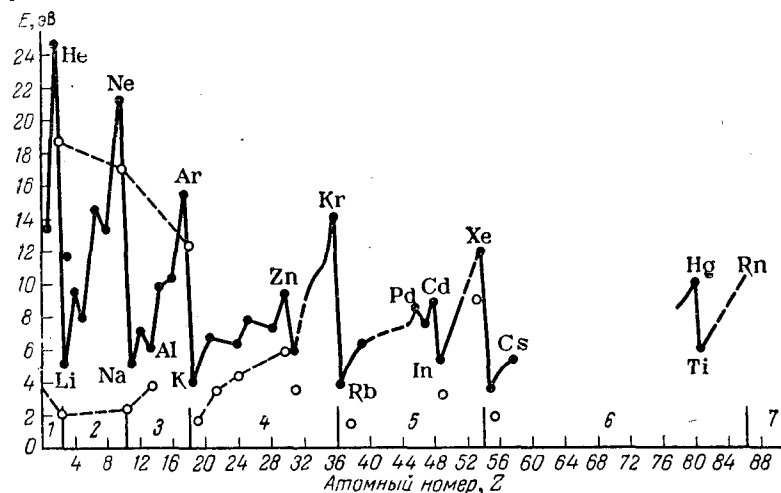


Рис. VII-2. Зависимость энергии ионизации и возбуждения (в эВ) от атомного номера элемента.

(Принятые обозначения: черными точками отмечена энергия первой ионизации при отрыве внешнего электрона; белыми точками — энергия возбуждения резонансного уровня.)

При этом увеличивается как разность энергий соседних возбужденных уровней, так и энергия самого нижнего возбужденного уровня. Самый низкий возбужденный уровень принято называть *резонансным*.

Элементы, атомы которых имеют заполненные внешние электронные оболочки, и элементы, заканчивающие периоды таблицы Менделеева, имеют наибольшие энергии ионизации и возбуждения резонансных уровней, а элементы, с которых начинаются периоды, т. е. имеющие по одному внешнему оптическому электрону, имеют наименьшие энергии ионизации и энергии возбуждения резонансного уровня. По мере увеличения номера указанных элементов увеличиваются энергии ионизации и энергии резонансного уровня (рис. VII-2).

В оптическом спектральном анализе принято выделять (несколько условно) элементы трудно и легко возбудимые; трудно и легко ионизуемые. К трудно ионизуемым и трудно возбудимым относят элементы, имеющие, соответственно, энергии ионизации $E_{1,и} > 9$ эВ и энергии возбуждения резонансных уровней

$E_{1,v} > 7$ эВ, т. е. водород, инертные газы, галогены. К числу легко ионизируемых и легко возбудимых относят элементы, имеющие, соответственно, энергии ионизации $E_{1,n} < 5 - 7$ эВ и энергии возбуждения $E_{1,v} < 5$ эВ, — это элементы первой и второй групп, лантаноиды.

Ионы, образовавшиеся при удалении оптических электронов, имеют особые, отличающиеся от систем нейтрального атома системы оптических уровней, так как ионизация изменяет число внешних электронов и энергию их взаимодействия с ядром и другими оболочками. Системы энергетических состояний ионов так же характерны для элемента, как и система его нейтрального атома. Возбужденное состояние атома неустойчиво; через более или менее продолжительное время (в условиях спектрального анализа через $10^{-6} - 10^{-8}$ с) атом возвращается в исходное состояние с $E = 0$ сразу или же путем ряда последовательных переходов на промежуточные уровни. Соответственно он теряет всю избыточную энергию сразу или по частям. Переходы могут происходить самопроизвольно (спонтанно) или вынужденно под действием других частиц и излучения.

Обратный переход от иона к атому — *рекомбинация* — происходит путем захвата свободного электрона сразу на основной уровень или же на промежуточный возбужденный уровень с последующим переходом атома в нормальное состояние. Переходы, связанные с потерей избыточной энергии, изображают на схемах энергетических состояний стрелками, направленными вниз (см. рис. VII-1). При спонтанных переходах возбужденного атома из какого-либо состояния E_m в более низкое энергетическое состояние E_l испускается определенная порция электромагнитной энергии — квант света $h\nu_{m,l}$ с частотой $\nu_{m,l} = \Delta E_{m,l}/h$ и с длиной волны $\lambda_{m,l} = c/\nu_{m,l}$ (где c — скорость света). Длину волны (в нм), зная значение $\Delta E_{m,l}$ (в эВ), можно вычислить по формуле

$$\lambda_{m,l} = \frac{c}{\nu_{m,l}} = \frac{12\,397}{\Delta E_{m,l}} \quad (\text{VII-1})$$

Длины волн $\lambda_{m,l}$ определяют отдельные линии оптического характеристического спектра данного элемента.

При рекомбинации в излучение переходит энергия ионизации и кинетическая энергия захваченного электрона.

Способы возбуждения и ионизации атомов. В спектральном анализе возбуждение и ионизация достигаются бомбардировкой атомов исследуемого вещества быстрыми электронами, а также при взаимодействии атомов с излучением.

Соударение с электроном может с той или иной вероятностью привести к ионизации атома, при условии что кинетическая энергия электрона E_k равна или больше энергии ионизации данного элемента $E_{1,n}$. Например, для удаления одного оптического элек-

трона (первая ионизация) $E_k \geq E_{1,n}$, для следующего (вторая ионизация) $E_k \geq E_{2,n}$ и т. д. (рис. VII-3). При $E_k < E_{1,n}$ вероятность ионизации (f_n) равна нулю и достигает максимума при E_k , несколько превышающей $E_{1,n}$, а затем резко падает с увеличением E_k (рис. VII-3, а). По мере увеличения энергии электрона происходит последовательная ионизация различных уровней. Например, если энергия возбуждающих электронов больше K -края поглощения, то может быть удален из атома K -, L - либо M -электрон, но эффективность процесса ионизации падает при переходе от K - к M -уровню.

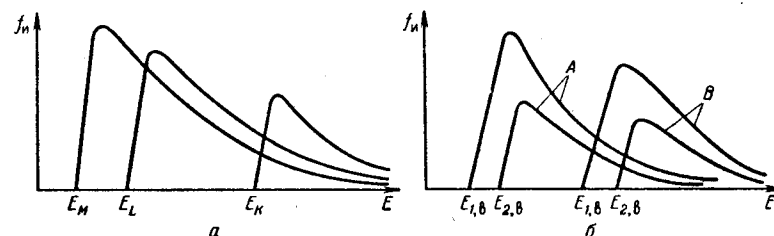


Рис. VII-3. Характер изменения вероятности ионизации и возбуждения в зависимости от энергии частиц или излучения:

а — ионизация путем удаления K -, L -, M -электронов при взаимодействии с электронами или излучением; б — возбуждение электронами двух оптических уровней элементов А и В.

Для возбуждения атома в основном стационарном состоянии E_0 до некоторого состояния $E_{1,v}$ или для его перехода из одного возбужденного состояния $E_{1,v}$ в более высокое возбужденное состояние $E_{2,v}$ кинетическая энергия электрона должна быть соответственно не менее $E_{1,v}$ или $(E_{2,v} - E_{1,v})$. Например, для перевода атома лития на первый возбужденный уровень нужна энергия $E_{1,v} = 1,84$ эВ, а для дополнительного возбуждения до следующего уровня — добавочная энергия, равная $\Delta E = E_{2,v} - E_{1,v} = 3,37 - 1,84 = 1,53$ эВ; соответственно, у атома водорода $E_{1,v} = 10,15$ эВ, а $\Delta E = 12,1 - 10,15 = 2$ эВ.

Возбуждение электронами происходит лишь тогда, когда их кинетическая энергия E_k становится больше энергии возбуждения E_v соответствующего уровня; вероятность возбуждения сначала резко возрастает по мере увеличения E_k , а затем падает. Электроны достаточно больших энергий способны возбуждать атомы на различных уровнях, но с неодинаковой вероятностью. Например, если энергия электронов намного больше энергии возбуждения атома на более высоком уровне, то они способны возбуждать и атом на первом уровне, но этот процесс будет менее эффективным.

По мере увеличения E_k последовательно возбуждаются элементы, имеющие все более высокие энергии возбуждения; при

этом эффективность процесса для элемента с высокими энергиями возбуждения (элемент А) возрастает по сравнению с элементом, имеющим более низкие энергии возбуждения (элемент В) (см. рис. VII-3, б).

На перестройку внутренних электронных уровней большинства элементов необходимы энергии от сотен электрон-вольт до десятков и сотен килоэлектрон-вольт, т. е. электроны, обладающие скоростями, во много раз превышающими скорости электронов, способных возбуждать оптические электроны.

Поэтому в оптическом и рентгеновском спектральном анализе применяют разные методы получения возбуждающих электронов. Источником быстрых электронов для возбуждения рентгеновских спектров служит рентгеновская трубка, в которой электроны ускоряются электрическим полем; значение ускоряющего напряжения устанавливают в зависимости от энергии ионизации определяемого элемента. В качестве источника электронов применяют также некоторые радиоактивные препараты, в которых происходит β -распад.

Источником электронов, возбуждающих оптические спектры, служат (в аналитической практике) пламена и электрические разряды, например — дуга, искра и другие, в которых электроны приобретают температуру T от нескольких тысяч до десятков тысяч градусов, а исследуемое вещество атомизируется. Электроны совершают хаотическое движение, при котором их средняя кинетическая энергия составляет $mv^2/2 = 3/2 kT$ (где k — постоянная Больцмана). В таких условиях частицы приобретают всевозможные скорости: имеются электроны медленные, не способные возбуждать, и весьма быстрые с энергией в несколько электрон-вольт, достаточной для возбуждения атомов всех элементов. По мере увеличения температуры увеличивается относительное число электронов, имеющих достаточно высокие энергии, и уменьшается доля медленных электронов с энергиями, недостаточными для возбуждения атомов. Чем выше энергия возбуждения атомов, тем выше должна быть температура электронов, чтобы этот процесс проходил эффективно.

Взаимодействие с электромагнитным излучением может приводить к ионизации, когда его энергия $h\nu = E_{эм} \geq E_{и}$. Вероятность каждой ионизации достигает наибольшего значения при энергиях, несколько превышающих соответствующую энергию ионизации, а затем она спадает (см. рис. VII-3, а).

По мере увеличения частоты излучения становится возможной с определенной вероятностью ионизация, связанная со все более низкими уровнями.

Возбуждение, связанное с переходами оптических электронов, возможно лишь при равенстве электромагнитной энергии разности энергий верхнего и нижнего уровней возбужденного

атома. Для возбуждения оптических спектров в спектральном анализе применяют газоразрядные лампы и специальные лампы накаливания, которые при определенных условиях испускают необходимый спектр частот в зависимости от определяемых элементов.

Для возбуждения рентгеновских спектров вещество облучают потоком рентгеновских квантов необходимой частоты, испускаемых при определенных условиях анодами рентгеновских трубок или же источниками рентгеновского или γ -излучения, в которых используются радиоактивные препараты.

Оптические спектры

Спектры испускания. Система атомных энергетических состояний каждого элемента допускает значительное число различных переходов с излучением.

Дискретная совокупность квантов, которые способны испускать атомы, образует характеристический линейчатый спектр соответствующего элемента.

Атомные оптические спектры состоят из весьма большого числа линий, распределенных по широкому участку оптического диапазона * длин волн примерно от 100 до 800 нм.

Допускаются лишь определенные энергетические переходы в атоме, поэтому спектр каждого элемента состоит из ряда серий, объединяющих линии с общим нижним уровнем (рис. VII-4). В оптическом спектре серии перекрываются. За линиями серии начинается непрерывный спектр рекомбинации, связанный с захватом свободного электрона ионом и его переходом на ее нижний энергетический уровень.

При захвате покоящегося электрона испускается квант энергии с частотой $\nu_0 = (E_{и} - E_{в})/h$, соответствующий *границе серии*. Однако ион способен захватывать электрон, имеющий любую кинетическую энергию, которая при этом целиком переходит в излучение. Поэтому спектр рекомбинации содержит непрерывный ряд частот, превышающих частоту границы серии: $\nu > \nu_0$. Непрерывный рекомбинационный спектр, простирающийся за границей серии, создает фон, мешающий анализу, так как он совпадает с линиями и маскирует их.

Спектр испускания принято называть *эмиссионным*, когда излучающие атомы образуются главным образом при соударениях с частицами, и *флуоресцентным*, когда они образуются под действием излучения.

Спектры поглощения. Совокупность различных порций энергий (квантов), которые способны поглощаться атомами данного

* В далекой ультрафиолетовой и даже в рентгеновской области находятся линии спектров многозарядных ионов.

элемента, при переходе атома с более низкого уровня E_l на более высокий E_m образует его спектр поглощения, состоящий из большого числа линий, имеющих длины волн $\lambda_{l,m}$ и частоты $\nu_{l,m}$, зависящие от разности энергий обоих уровней. Когда

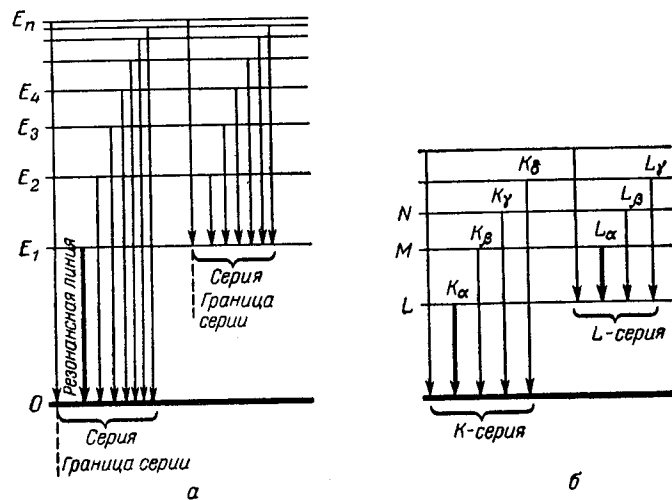


Рис. VII-4. Образование серий атомных спектров испускания: а — оптический спектр; б — рентгеновский спектр.

через атомизированное вещество пропускается излучение от постороннего источника света, то его интенсивность уменьшается на характеристических длинах волн исследуемых атомов. Число наблюдаемых на опыте линий поглощения каждого элемента зависит от спектра источника света и от концентрации возбужденных и возбужденных атомов (ионов) в просвечиваемом объеме.

Спектр поглощения характеристичен в той же степени, что и спектр испускания, поскольку он определяется той же системой атомных энергетических состояний.

Для наблюдения сразу полного спектра поглощения необходим источник света, обладающий непрерывным спектром. Для наблюдения определенной части линий поглощения подходит источник, испускающий лишь эти линии.

Если просвечивающее излучение способно ионизовать атомы и имеет частоты большие, чем частота границы серии, то получается непрерывный спектр поглощения, который обрывается на этой частоте и неограниченно простирается в сторону больших частот. Граница серии соответствует краю (канту) погло-

щения. Непрерывный спектр поглощения не используется для анализа.

Линейчатые спектры испускания и поглощения наблюдают либо в виде ряда узких полосок разной интенсивности, расположенных в порядке изменения длин волн, при фотографической или визуальной регистрации (рис. VII-5, а), либо в виде той же последовательности пиков разной высоты, зависящей от интенсивности, при фотоэлектрической регистрации (рис. VII-5, б).

В оптическом спектральном анализе для обозначения линии пользуются символом элемента, индексом кратности иона (обозначаемым римской цифрой) и длиной волны в нанометрах или ангстремах, например NaI 589,59 нм, FeII 2613,82 Å, CdIII 2618,81 Å (где индекс I относится к нейтральному атому, II — к однозарядному иону и т. д.).

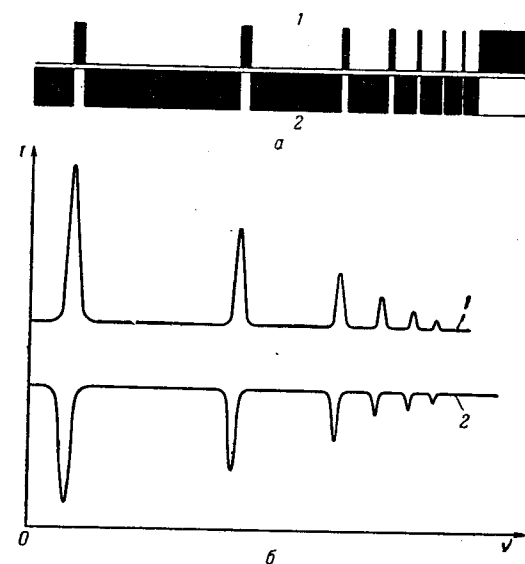


Рис. VII-5. Линии испускания (1) и линии поглощения (2) оптического спектра водорода (одна серия): а — фотографическая или визуальная регистрация; б — фотоэлектрическая регистрация.

Число линий, а следовательно, и сложность спектра возрастают в следующем порядке: наиболее простые спектры — у водорода и других элементов с одним валентным электроном, т. е. у щелочных металлов; более сложные спектры имеют элементы второй группы, затем спектры усложняются по мере увеличения номера группы. Самые сложные спектры у элементов с недостроенными d -, f -оболочками, т. е. у металлов всех побочных

подгрупп, кроме трех первых, и у редкоземельных элементов. Все элементы главных групп периодической таблицы имеют относительно простые спектры. Например, у цветных металлов — простые спектры, у черных и редкоземельных — сложные.

Линии спектров неравномерно распределены в пределах доступного наблюдению диапазона длин волн. При этом разные серии оптического спектра перекрываются и их трудно распознавать на спектрограммах, а линии одной серии находятся на разных участках оптического диапазона длин волн.

Каждому энергетическому переходу соответствует одна определенная линия испускания, или поглощения, однако одновременно можно наблюдать большое число разных линий характеристических спектров. Дело в том, что в источнике света или в поглощающем объеме исследуемого вещества, как правило, одновременно присутствуют атомы, находящиеся в различных состояниях возбуждения и ионизации, которые одновременно испускают или поглощают соответствующие характеристические линии. Число одновременно наблюдаемых линий изменяется в зависимости от источника света и от способа возбуждения. Например, в дуговом или искровом разрядах возбуждаются сразу многие энергетические состояния атомов ряда элементов исследуемого материала и можно одновременно регистрировать от десятков до нескольких тысяч линий их оптических спектров. В справочниках по спектральному анализу для перечисленных ниже элементов в диапазоне 200—800 нм указывается следующее число линий: H — 54, Mn — 138, Cu — 530, Li — 40, K — 99, Fe — 3257, Co — 1021, Zn — 126, Rn — 828.

Линейчатый спектр сложного вещества складывается из характеристических спектров отдельных его атомов и ионов.

Для анализа химического состава вещества выделяют при помощи спектральных приборов из сложного спектра отдельные наиболее подходящие для данного случая линии определяемых элементов.

Резонансные линии. Резонансными линиями называют линии, которые испускаются или поглощаются при переходах между основным энергетическим уровнем и самым низким возбужденным уровнем, для которого такие переходы допускаются определенными правилами отбора. Эти линии имеют для спектрального анализа особое значение, так как теоретически они обеспечивают наибольшую чувствительность анализа. Ниже приведены длины волн (нм) и энергии возбуждения (эВ) резонансных линий некоторых элементов:

$\lambda_{\text{H}} = 123,6$	$E = 13,31$	$\lambda_{\text{K}} = 766,4$	$E = 1,62$
$\lambda_{\text{Cs}} = 851,1$	$E = 1,46$	$\lambda_{\text{Mn}} = 403,07$	$E = 3,08$
$\lambda_{\text{Li}} = 670,8$	$E = 1,85$	$\lambda_{\text{Ne}} = 74,4$	$E = 16,67$

Эти линии находятся на разных участках оптического диапазона длин волн — от его инфракрасной до далекой ультрафиолетовой области.

Длина волны резонансных линий уменьшается при переходе от легко возбудимых к трудно возбудимым элементам; у наиболее легко возбудимых элементов, к которым относятся щелочные металлы, эти линии находятся в видимой или ближней инфракрасной области, а у инертных газов и водорода, как и у других наиболее трудно возбудимых элементов, — в далекой ультрафиолетовой области; линии остальных элементов расположены в ультрафиолетовой области спектра. Длина волны резонансных линий элементов, принадлежащих к одной группе таблицы Менделеева, увеличивается с увеличением атомного номера, например: $\lambda_{\text{B}} = 249,77$ нм, $\lambda_{\text{Al}} = 396,15$ нм, $\lambda_{\text{Ga}} = 417,21$ нм, $\lambda_{\text{In}} = 451,13$ нм, $\lambda_{\text{Tl}} = 535,05$ нм.

Интенсивность линий спектров испускания. Интенсивность линий $I_{m,i}$ определяется числом квантов $h\nu_{m,i}$, испускаемых в 1 с атомами, находящимися в 1 см³. Это число квантов пропорционально концентрации N_m атомов на верхнем возбужденном уровне E_m и вероятности $f_{m,i}$ спонтанного перехода $E_m \rightarrow E_i$ с этого уровня на нижний E_i . Концентрация N_m изменяется в зависимости от условий опыта, а вероятность перехода является атомной постоянной; она характеризует оба уровня и определяет долю возбужденных атомов, переходящих спонтанно на нижний уровень энергии в единицу времени. Концентрация возбужденных атомов данного элемента пропорциональна концентрации свободных атомов определяемого элемента в источнике света N и $N_m \sim N$.

В обычных условиях спектрального анализа * N_m зависит от температуры электронов в источнике света T и от энергии возбуждения E_m :

$$N_m = \alpha_0 N e^{-E_m/kT} \quad (\text{VII-2})$$

где α_0 — коэффициент пропорциональности, в который входят атомные константы;
 k — постоянная Больцмана.

При температурах применяемых источников света $e^{-E_m/kT} \ll 1$, поэтому относительное число возбужденных атомов N_m/N не превышает сотых или тысячных долей процента. Интенсивность линий $I_{m,i}$ пропорциональна концентрации атомов N в источнике света при достаточно малых ее значениях. Так как $I_{m,i} \sim N_m f_{m,i}$, то

$$I_{m,i} \sim \alpha_0 N e^{-E_m/kT} \quad (\text{VII-3})$$

* Более сложное соотношение имеет место в разрядах низкого давления, с которыми работают при анализе газовых смесей.

Из приведенных соотношений следует, что концентрация возбужденных атомов, а вместе с ней и интенсивность линий увеличиваются по экспоненте по мере повышения температуры и по мере уменьшения энергии возбуждения E .

При данной температуре основная часть возбужденных атомов находится на самом низком возбужденном уровне, кроме того, вероятность перехода с резонансного на нулевой уровень относительно велика, поэтому наиболее интенсивна в спектре каждого элемента его резонансная линия (при малых концентрациях, когда еще нет заметной реабсорбции).

По мере увеличения температуры T возрастает интенсивность всех атомных линий до тех пор, пока не наступает заметная ионизация, и концентрация атомов N_a уменьшается за счет увеличения концентрации ионов N_n . Если учесть, что концентрация элемента в излучающем объеме $N = N_a + N_n$, и обозначить степень ионизации, зависящую от T , через $x(T)$, то $N_a = [1 - x(T)]N$, отсюда

$$I_{m,l}^a \sim N_a e^{-E_m/kT}$$

но так как

$$N_a = [1 - x(T)] N \quad (\text{VII-4})$$

то

$$I^a \sim [1 - x(T)] N e^{-E_m/kT}$$

$$I_{n,i}^n \sim N_n e^{-E_n/kT}$$

или

$$I_{n,i}^n \sim x(T) N e^{-E_n/kT} \quad (\text{VII-5})$$

где E_n — энергия возбуждения верхнего уровня линии иона.

Когда степень ионизации x велика, наибольшую интенсивность приобретает резонансная линия иона. Чем выше энергия возбуждения линии, тем больше влияет на ее интенсивность изменение температуры, поэтому отношение интенсивностей двух атомных или двух ионных линий с разными энергиями возбуждения E_m и E_l изменяется в зависимости от температуры:

$$\frac{I_m}{I_l} \sim e^{-\Delta E_{m,l}/kT}$$

или

$$\frac{I_m}{I_l} = F(T)$$

Соотношение интенсивностей атомных и ионных линий I_a/I_n изменяется от температуры в еще большей степени.

Реабсорбция. В излучающем объеме имеет место поглощение линий характеристического спектра элемента собственными атомами, находящимися на соответствующих нижних энергетиче-

ских уровнях — кванты $h\nu_{m,l} = E_m - E_l$ могут быть поглощены атомами, находящимися в состоянии E_l . Это явление называют *реабсорбцией*.

Доля поглощенных квантов, т. е. реабсорбция, тем больше, чем больше концентрация N_l атомов на нижнем уровне, а следовательно, чем больше общее число атомов N . Реабсорбция приводит к тому, что интенсивность линии растет медленнее, чем концентрация элемента; линейная зависимость между этими величинами нарушается, и отступление от прямой пропорциональности $I \sim N$ тем больше, чем выше концентрация элемента.

Так как концентрация атомов на основном и резонансном уровнях намного выше, чем концентрация других возбужденных атомов, то наиболее реабсорбируется резонансная линия; ее реабсорбция проявляется при меньших концентрациях, чем реабсорбция других линий.

Интенсивность линий спектров флуоресценции $I_{m,l}^\Phi$. Концентрация возбужденных атомов N_m , излучающих линию $\lambda_{m,l}$ и находящихся на уровне E_m , пропорциональна концентрации поглощающих атомов N_l , находящихся на более низком уровне E_l , интенсивности возбуждающего источника $I_{m,l}^0$ на длине волны исследуемой линии $\lambda_{m,l}$, вероятности $f_{l,m}$ поглощения этой линии атомами на уровне E_l :

$$N_m \sim N_l I_{m,l}^0 f_{l,m}$$

или

$$N_m \sim I_{m,l}^0 \kappa_{l,m}$$

где $\kappa_{l,m} = N_l f_{l,m}$ — коэффициент поглощения для длины волны $\lambda_{m,l}$.

Если нижним уровнем линии является основной уровень, то практически $N_l = N_0 = N$ (где N — концентрация всех атомов определенного элемента); если происходит также и температурное возбуждение, то

$$N_l \sim N e^{-E_l/kT}$$

и

$$\kappa_{l,m} = N e^{-E_l/kT}$$

В обоих случаях, однако, интенсивность линии спектра флуоресценции выражается соотношением

$$I_{m,l}^\Phi \sim I_{m,l}^0 \kappa_{l,m} f_{l,m}$$

или

$$I_{m,l}^\Phi \sim I_{m,l}^0 N \quad (\text{VII-6})$$

Таким образом, интенсивность линии спектра флуоресценции при определенных условиях опыта пропорциональна концентрации атомов элемента в облучаемом объеме и интенсивности возбуждающего источника света на длине волны этой линии. При прочих равных условиях наиболее интенсивна резонансная линия.

Условия атомизации выбирают с таким расчетом, чтобы электронное возбуждение практически не происходило и эмиссионный спектр не мешал наблюдению спектра флуоресценции.

Если при этом источник возбуждающего излучения достаточно интенсивен при длинах волн характеристических линий исследуемых элементов, то он

сам создает различные возбужденные состояния и спектр флуоресценции состоит из многих линий, интенсивность которых также пропорциональна интенсивности источника света.

Интенсивность линии поглощения. Число квантов, поглощенных в единицу времени в единице объема, пропорционально концентрации атомов N_l на нижнем энергетическом уровне E_l , вероятности $f_{l,m}$ перехода на другой — более высокий уровень E_m и интенсивности $I_{l,m}^0$ источника света на частоте $\nu_{l,m}$. Число поглощенных квантов при интенсивности, равной единице, определяется коэффициентом поглощения линии:

$$\kappa_{l,m} = N_l f_{l,m} \quad (\text{VII-7})$$

При указанном выше распределении атомов по возбужденным состояниям:

$$\kappa_{l,m} \sim N e^{-E_l/kT} f_{l,m}$$

или

$$\kappa_{l,m} = a_0 N f_{l,m} \quad (\text{VII-8})$$

где N — общая концентрация атомов данного элемента.

Если число поглощающих атомов N_l на отрезке dL , проходящем лучом света, равно $N_l dL$, а интенсивность источника $I_{l,m}^0$, то общее число n поглощенных квантов частоты $\nu_{l,m}$ равно:

$$n = a_0 N f_{l,m} dL I_{l,m}^0 e^{-E_l/kT}$$

или

$$n = a N dL I_{l,m}^0$$

где $a = a_0 f_{l,m} e^{-E_l/kT}$

Число поглощенных квантов данной частоты $\nu_{l,m}$ в единицу времени пропорционально концентрации атомов данного элемента, длине поглощающего слоя и интенсивности источника света на этой частоте. Так как обычно подавляющая часть атомов находится в основном состоянии, а вероятность перехода из основного состояния на резонансный уровень относительно велика, то резонансная линия поглощается в большей степени, чем другие линии спектра.

Контур линии поглощения. Мы пользовались до сих пор упрощенным представлением о том, что линии атомных спектров испускания и поглощения строго монохроматичны, т. е. характеризуются одной единственной длиной волны. В действительности энергетические уровни несколько размыты — «уширены» в силу различных взаимодействий между атомами и имеют энергии $E \pm \Delta E$ (где E — центральный уровень, наиболее вероятный). Соответственно уширены спектральные линии, их длина $\lambda \pm \Delta \lambda$ (где $\Delta \lambda$ составляет в условиях спектрального ана-

лиза от сотых до десятых долей нанометра). Уширение происходит, в частности, вследствие эффекта Доплера, когда частота изменяется в зависимости от скорости излучающей или поглощающей частицы. Допплеровское уширение тем больше, чем выше температура атомов. Максимум интенсивности линии поглощения и испускания приходится на центральную длину волны; по обе стороны от нее интенсивность более или менее резко спадает — крайние длины волн образуют «крылья» линии.

Таким образом, коэффициент поглощения наибольший в центре линии; это обстоятельство используется в атомно-абсорбционном и атомно-флуоресцентном анализе для увеличения их чувствительности путем применения источника света, испускающего более узкие линии, чем линии поглощения определяемых элементов в исследуемом атомизированном веществе.

Рентгеновские характеристические спектры

Спектры поглощения. При облучении веществ потоком рентгеновских лучей, содержащих кванты с частотами $h\nu \geq E_K$, $h\nu \geq E_L$, $h\nu \geq E_M$ и т. д. (где E_K , E_L , E_M — соответственно абсолютные значения энергий внутренних уровней K , L и M), наблюдаются спектры поглощения этих веществ. Поглощаемые кванты имеют длины волн от десятых долей до сотен ангстрем. В рентгеновской спектроскопии длины волн чаще всего измеряют в «икс»-единицах — X и «килоикс» — KX ; $1\text{ }KX = 1\text{ }\text{\AA}$, а $1\text{ }X = 0,001\text{ }\text{\AA}$. В единицах X длины волн рентгеновских квантов равны $10^5 X - 10^2 X$.

Так как атомы способны поглощать любую энергию с частотой $\geq h\nu_K \geq h\nu_L \geq h\nu_M$ и т. д., то рентгеновский спектр поглощения состоит из *полос поглощения*, ограниченных со стороны низких частот (больших длин волн) частотами краев поглощения ν_K , ν_L , ν_M и т. д.

Если источник рентгеновского излучения испускает непрерывный спектр в достаточно широкой области частот, то в спектре поглощения каждого элемента появляется большое число полос поглощения*.

Спектры испускания. Если из атома удален один внутренний электрон, то на освободившееся место спонтанно переходит электрон с какого-либо более далекого уровня; например, место электрона, удаленного с K -уровня, может занять электрон L - либо M -уровней и т. д. Каждый такой переход сопровождается испусканием отдельного рентгеновского кванта $h\nu = \Delta E$, где

* Это отличает рентгеновские спектры поглощения от оптических спектров поглощения, имеющих отдельные спектральные линии; полосы рентгеновского спектра аналогичны полосам оптического спектра поглощения, связанным с ионизацией за счет удаления оптического электрона.

ΔE — разность энергий соответствующих верхнего и нижнего уровней.

Рентгеновские атомные спектры испускания, таким образом, состоят из отдельных спектральных линий. Энергии испускаемых квантов при этом несколько меньше энергии ионизации, поэтому частота линий характеристического спектра меньше частоты соответствующего края поглощения (рис. VII-6), а следовательно, длина волны характеристических линий больше длины волны края поглощения.

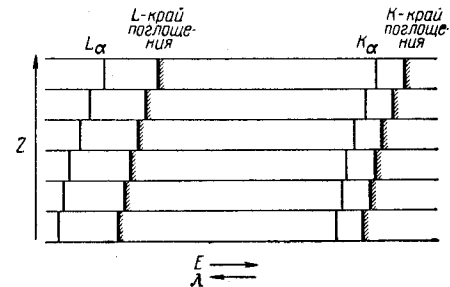


Рис. VII-6. Зависимость энергии K- и L-краев поглощения и линий K_α и L_α от порядкового номера элемента Z .

Линии, связанные с переходами на один и тот же нижний уровень, образуют серию линий рентгеновского спектра; различают K-, L-, M-серии и т. д., линии которых называют, соответственно, K-линиями, L-линиями, M-линиями и т. д. Линии K-серии обозначаются K_α , K_β , K_γ и т. д., линии L-серии — L_α , L_β , L_γ и т. д. В K-серии индекс α соответствует переходу $L \rightarrow K$, индекс β — $M \rightarrow K$ и т. д. В серии L индекс α соответствует переходу $M \rightarrow L$, индекс β — $N \rightarrow L$ и т. д.

Для того чтобы различать линии элементов, указывается символ или же порядковый номер элемента, например K_α -линия спектра Cu обозначается как $\text{Cu}K_\alpha$ или $29K_\alpha$.

Существует почти линейная зависимость между частотами краев поглощения и частотами линий соответствующих серий и между квадратом заряда ядра Z и частотами линий и краев. Для частот краев поглощения справедлив закон Мозли:

$$\frac{\nu}{R} = \kappa (Z - a)^2 \quad (\text{VII-9})$$

где κ и a — постоянные.

Чем больше Z , тем больше частота и меньше длина волны края поглощения серии и частота всех ее характеристических линий (см. рис. VII-6). Рентгеновские спектры испускания, как и спектры поглощения, занимают область длин волн от долей до нескольких сотен ангстрем.

Линии K-серии в спектре каждого элемента имеют наименьшую длину волны; чем выше уровень, тем больше длина волны линий соответствующей серии. В каждой серии наибольшую длину волны имеют α -линии; длина волны остальных линий последовательно уменьшается.

Линии любой серии лежат в пределах спектральной области, которая в 4—6 раз меньше расстояния между соседними сериями; поэтому серии линии рентгеновских спектров практически не перекрываются (в отличие от серий оптических спектров).

Спектр, возбуждаемый потоком электронов, называют *первичным* спектром испускания; спектр, возбуждаемый потоком рентгеновского излучения, называют *флуоресцентным*, или вторичным.

Для выделения аналитических линий определяемых элементов из сложного рентгеновского спектра вещества служат особые спектральные приборы, способные диспергировать и регистрировать столь короткие длины волн.

Число линий. Сложность спектра возрастает по мере увеличения числа внутренних уровней и подуровней, т. е. по мере увеличения номера элемента. Однако практически (при наличии подходящего приемника излучения) можно наблюдать одновременно лишь несколько наиболее интенсивных линий одной, двух серий. Это объясняется тем, что рентгеновские трубки и радиоизотопные источники интенсивно излучают в относительно узком диапазоне энергий и, следовательно, не способны в равной степени возбуждать все серии каждого элемента. Сложные вещества испускают одновременно линии лишь тех элементов, у которых частоты краев поглощения меньше частоты, при которой максимальна интенсивность возбуждающего источника. Одновременное возбуждение многих элементов указанными источниками представляет определенные трудности, так как в зависимости от номера элемента частота краев поглощения изменяется в слишком широких пределах.

Интенсивность спектров поглощения. Интенсивность спектров поглощения оценивается по величине коэффициентов поглощения τ , которые равны $N\tau_0$ (где N — число атомов в единице объема, а τ_0 характеризует вероятность поглощения f_0 атомом данного излучения в зависимости от его частоты). Величина $N\tau_0$ называется линейным коэффициентом поглощения, так как она характеризует поглощение на единице длины образца. Вместо линейного коэффициента поглощения (или ослабления) часто в расчетах пользуются массовым коэффициентом ослабления (τ_m):

$$\tau_m = \frac{\tau}{\rho}$$

где ρ — плотность данного элемента, г/см³.

Величины τ и τ_m известны для многих элементов. Число квантов n частоты ν , поглощенных в единицу времени образцом толщиной 1 см, пропорционально концентрации атомов элемента N , интенсивности источника $I(\nu)$ и коэффициентам

поглощения $\tau_m(\nu)$ и $\tau(\nu)$ для данной частоты:

$$n \sim N I(\nu) \tau_0(\nu) \quad (\text{VII-10})$$

поэтому

$$n \sim \tau_m(\nu) \rho I(\nu) \quad (\text{VII-10a})$$

или

$$n \sim \tau(\nu) I(\nu) \quad (\text{VII-10b})$$

Коэффициент поглощения τ складывается из коэффициентов τ_K, τ_L, τ_M и т. д., соответствующих различным уровням атома K, L, M и т. д. и связанных с поглощением излучения при ионизации. Кроме этого процесса к уменьшению числа квантов n , проходящих через вещество, приводит их рассеяние на электронах атомов. Этот процесс усиливается по мере уменьшения энергии (частоты) квантов и характеризуется коэффициентом поглощения τ' , зависящим от частоты. Таким образом, суммарный коэффициент поглощения μ , определяющий число поглощенных квантов, равен: $\mu = \tau + \tau'$. График, передающий зависимость μ от ν , имеет ряд максимумов на частотах краев поглощения, где наблюдаются «скачки» поглощения (рис. VII-7).

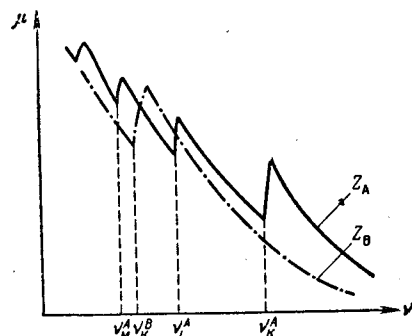


Рис. VII-7. Зависимость коэффициента поглощения μ от частоты излучения для двух элементов ($Z_B < Z_A$).

В соответствии с графиком (см. рис. VII-7) коэффициент

поглощения вещества сложного состава складывается из коэффициентов поглощения его атомных компонентов. Влияние элементов при прочих равных условиях изменяется в зависимости от их атомного номера (Z) и частоты излучения. Например, на частоте K -края поглощения элемента Z_A наибольшее значение имеет его коэффициент поглощения; влияние других элементов с $Z < Z_A$ уменьшается по мере уменьшения Z . В меньшей мере зависит от общего состава вещества скачок поглощения, характеризующий изменение коэффициента поглощения μ вблизи края поглощения определяемого элемента, поскольку по обе стороны от него коэффициенты поглощения для других элементов практически одинаковы.

Интенсивность спектров испускания. Интенсивность линий при электронном возбуждении и при возбуждении электромагнитным излучением зависит от атомной концентрации элементов. Напомним, что поглощение рентгеновского излучения атомами возможно только, если энергия возбуждающего потока

электронов или рентгеновского излучения больше или равна энергии их краев поглощения; вероятность поглощения имеет максимум вблизи края поглощения и быстро падает по мере увеличения частоты. Поэтому интенсивность флуоресцентного спектра зависит от распределения интенсивности в спектре возбуждающего источника, а интенсивность линий первичного спектра (возбуждаемого электронами) — от распределения электронов по скоростям. Интенсивность характеристических линий максимальна (при прочих равных условиях), когда максимальная интенсивность электронного пучка или же источника возбуждающего рентгеновского излучения соответствует краям поглощения. Интенсивность спектра флуоресценции:

$$I \sim N F [I_0(\nu) \tau_0(\nu) f_{l,m}] \quad (\text{VII-11})$$

если возбуждающий источник испускает одну линию, и

$$I \sim N F [\Sigma I_0(\nu) \tau_0(\nu)] \quad (\text{VII-12})$$

если он испускает ряд возбуждающих линий.

В простейших случаях интенсивность линии флуоресценции пропорциональна концентрации атомов в пробе.

Вероятность излучательного перехода уменьшается по мере удаления верхнего уровня. Поэтому интенсивность линии в пределах каждой серии убывает по мере увеличения длины волны. Линии α всегда интенсивнее β -линий; отношение их интенсивностей практически постоянно в каждой серии, но изменяется в зависимости от серии. Например:

	<i>K</i> -серия	<i>L</i> -серия
$K_{\alpha, 1}$	100 *	$L_{\alpha, 1}$ 100
$K_{\beta, 1}$	21	$L_{\beta, 1}$ 50

* Интенсивность самой яркой линии серии принята за 100.

В аналитической практике пользуются, как правило, наиболее интенсивными линиями K - и L -серий: $K_{\alpha}, K_{\beta}, L_{\alpha}, L_{\beta}$.

Основы качественного и количественного анализа

Качественный и количественный атомный спектральный анализ основан на том, что:

1) химические элементы различаются своими атомными линейчатыми спектрами испускания и поглощения, которые весьма характеристичны;

2) при известных условиях наблюдается определенная зависимость между содержанием элемента в пробе и интенсивностью линий его характеристического спектра.

В качественном анализе расшифровываются спектры, т. е. по измеренным длинам волн определяется принадлежность отдельных линий к спектру того или иного элемента. При этом

делаются по необходимости и грубые оценки интенсивности линий.

Для количественного анализа следует точно измерить интенсивность определенных заранее выбранных наиболее подходящих для каждого случая так называемых *аналитических*, линий

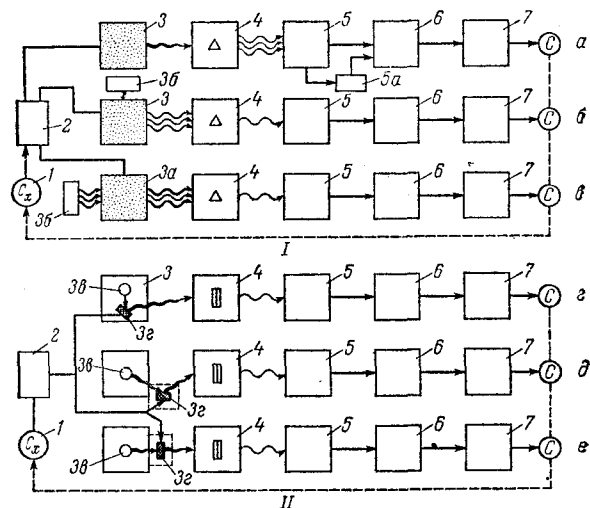


Рис. VII-8. Схемы анализа:

I — анализ по оптическим спектрам; II — анализ по рентгеновским спектрам;
 а — эмиссионный анализ; б — атомно-флуоресцентный анализ;
 в — атомно-абсорбционный анализ; г — по первичным спектрам;
 д — по спектрам флуоресценции; е — анализ по поглощению рентгеновского излучения; 1 — проба; 2 — подготовка пробы; 3 и 3б — источники света; 3а — атомизатор (испарение и атомизация пробы); 3в — источник возбуждающих электронов или возбуждающего рентгеновского излучения; 3г — проба; 4 — спектральный прибор; 5 — приемники света; 5а — расшифровка спектра; 6 — приборы для измерения интенсивности аналитических линий; 7 — измерение концентрации по интенсивности линий с применением стандартов для калибровки аппаратуры.

а затем от этой интенсивности перейти к искомой концентрации с минимальной погрешностью.

Схема анализа по оптическим спектрам. Эмиссионный анализ (рис. VII-8). Пробу вносят в источник света 3, где происходит ее испарение и атомизация, а также возбуждение атомов (ионов). Излучение источника направляется в спектральный прибор 4, выделяющий спектральные линии определяемых элементов; они фиксируются приемниками света 5, которые позволяют измерить интенсивность каждой линии в условных единицах.

Приемниками света служат фотографическая пластинка, вакуумные фотоэлементы (ФЭ) или фотоумножители (ФЭУ) и, наконец, глаз наблюдателя (в простейших применениях спектрального анализа). Интенсивность оценивается соответственно по почернению фотоэмульсии, по значению фототока и по яркости линии. Для точных количественных анализов почернение, которое создают на пластинке аналитические линии, большей частью измеряют микрофотометрами. Фотоэлектрические приемники света непосредственно подсоединяются к точным измерительным схемам 6. Метод предназначен для количественного и качественного анализа.

Исследуемую газовую смесь отбирают в специальную разрядную трубку, в которой создают электрический разряд. Материал твердых, жидких, порошкообразных веществ помещают в электрическую дугу, искру или некоторые другие электрические разряды, либо вносят в горячие пламена. В пламя жидкую пробу впрыскивают в виде аэрозоля, а порошок вдвуют или же вводят в виде прессованных таблеток. В электрический разряд материал пробы вводят большей частью одним из следующих способов: ее используют в качестве электрода, помещают в углубление электрода из другого материала, распыляют непосредственно в зону разряда. Таким образом, пробу испаряют либо с электрода, либо же в межэлектродном пространстве, т. е. там же, где происходит возбуждение ее атомов к свечению.

Атомно-флуоресцентный анализ (рис. VII-8, б). Материал пробы вводят в атомизатор 3а; атомизированное вещество освещается ярким источником света 3б, который имеет в своем спектре длины волн аналитических линий определяемых элементов. Флуоресцентное излучение, возбуждаемое в атомизаторе 3а, направляется в спектральный прибор 4; в нем отделяются аналитические линии спектра флуоресценции, определяемых элементов от остального излучения. Спектральные линии флуоресценции регистрируются приемником света 5, включенным в измерительную схему 6, показания которой прямопропорциональны интенсивности линий.

Возбуждающий поток перпендикулярен потоку исследуемого флуоресцентного излучения, поэтому он не попадает в прибор и не регистрируется.

Для флуоресцентного анализа применяется главным образом фотоэлектрическая регистрация спектра, а пробы атомизируют в пламенах или же в дуговом разряде. Метод предназначен для количественного анализа особо чистых веществ.

Атомно-абсорбционный анализ (рис. VII-8, в). Подготовленную к анализу пробу вносят в атомизатор 3а. Атомизированное вещество просвечивают потоком света от источника 3б, в спектре которого имеются длины волн линий поглощения определяемого элемента. При прохождении через атомизатор интенсивность света на этих длинах волн уменьшается в зависимости от концентрации элемента в пробе. После прохождения через атомный пар поток света поступает в

спектральный прибор 4, который отделяет наиболее чувствительную линию определяемого элемента и посылает ее в приемник света 5, включенный в измерительную схему 6.

Сначала измеряется интенсивность аналитической линии до введения пробы I_0 , а затем — интенсивность с пробой I ; оптическую плотность вычисляют по формуле

$$D = \lg \frac{I_0}{I}$$

Поглощение в процентах вычисляют по формуле

$$n = \frac{I_0 - I}{I} 100\%$$

Применяются источники света 3б, имеющие линейчатый или сплошной спектр. Обычно для атомизации пользуются пламенами различного типа; пробу вводят в виде аэрозоля раствора. Регистрация, как правило, фотоэлектрическая. Метод предназначен для точных количественных анализов.

Аппаратуру калибруют по эталонам; для отождествления линий спектральный прибор имеет шкалу длин волн.

Схемы анализа по рентгеновским спектрам. Принципиально они отличаются от схем оптического спектрального анализа тем, что в них отсутствует этап атомизации проб.

Анализ по первичным спектрам (рис. VII-8, з). Подготовленный к анализу материал помещают на анод в рентгеновской трубке 3, катод которой испускает поток электронов, разгоняемых приложенным напряжением до энергий, несколько больших энергии краев поглощения определяемых элементов. Под действием электронов проба испускает поток характеристических квантов, который направляется через окошко трубки на анализатор спектров 4, отделяющий аналитические линии. Они регистрируются на фотопленке или электронными приемниками — детекторами излучения 5, установленными за анализатором. Детекторы и измерительные схемы 6 дают электрические сигналы, пропорциональные интенсивности линий. Для того чтобы по интенсивности или по почернению фотопленки определить искомую концентрацию, аппаратура калибруется при помощи эталонных стандартных образцов. Для качественного анализа спектра и отыскания нужных линий имеется калибровка по длинам волн.

Основные области применения метода — качественный, количественный анализ и в том числе локальный анализ.

Флуоресцентный анализ (рис. VII-8, д). Подготовленная к анализу проба в зависимости от ее физического состояния помещается в держатель либо в кювету узла возбуждения спектра 3. На пробу направляется возбуждающий поток рентгенов-

ских квантов от источника 3б с частотами, соответствующими краям поглощения определяемых элементов. Возбужденное в пробе вторичное рентгеновское излучение направляется на анализатор спектра, отделяющий аналитические длины, которые регистрируются и исследуются, как и в предыдущем случае.

В отличие от анализа по первичным спектрам при флуоресцентном анализе проба — излучатель вторичных спектров и источник возбуждающего излучения отделены друг от друга.

Метод применяется главным образом для точных количественных анализов.

Анализ по спектрам поглощения (рис. VII-8, е). Подготовленная к анализу проба устанавливается в виде плоскопараллельного образца на пути потока рентгеновского излучения от источника 3 с непрерывным или линейчатым спектром, кванты которого имеют несколько большие энергии, чем энергии краев поглощения определяемых элементов. Прошедшее через образец излучение разлагается в спектр спектральным прибором 4, из которого выделяются характеристические линии, поглощаемые определяемым элементом. Они регистрируются приемником 5; интенсивность их измеряется электронной схемой 6. Для определения концентрации каждого элемента интенсивность измеряется дважды — до введения пробы и с пробой, а затем определяется оптическая плотность, по которой при соответствующей калибровке аппаратуры по эталонам определяется искомая концентрация.

Искомая концентрация может быть найдена расчетом, если имеются точные табличные значения коэффициентов поглощения компонентов пробы.

Метод предназначен для количественного анализа.

В рентгеноспектральном анализе, использующем спектры поглощения, принято измерять концентрацию либо по поглощению монохроматического излучения с длиной волны большей или равной длине волны края поглощения определяемого элемента ($\lambda \geq \lambda_k$), либо по «скачку» поглощения. В первом случае принцип измерения точно такой же, как и в оптическом анализе.

Во втором случае измеряется поглощение по обе стороны от края поглощения элемента λ_k , т. е. на длинах волн $\lambda_1 < \lambda_k < \lambda_2$. Если известна зависимость коэффициентов поглощения элемента от длины волны, то для определения концентрации достаточно измерить интенсивности на обеих линиях — I_1 и I_2 и определить их отношение, так как $I_1/I_2 \sim C$ и не зависит от содержания остальных компонентов пробы. В других условиях необходима калибровка аппаратуры по эталонам.

Во всех перечисленных методах анализа пересчет концентрации по показаниям приборов обычно производит аналитик. В специализированных и автоматизированных аналитических

установках эту операцию выполняют специальные электронные устройства. Для перехода от измеренной интенсивности к концентрациям аппаратуру калибруют по эталонам или стандартным образцам*.

Зависимость интенсивности линий от концентрации элемента в пробе. Оптический спектральный анализ. В эмиссионном анализе зависимость интенсивности I линий характеристического спектра от концентрации элемента в пробе C выражается эмпирической формулой Ломакина—Шейбе:

$$I = aC^b \quad (\text{VII-13})$$

где a и b — постоянные, не зависящие от C .

В простейших случаях $b = 1$ и тогда

$$I = aC \quad (\text{VII-14})$$

т. е. между интенсивностью и концентрацией имеется простая линейная зависимость. В более сложных случаях, когда $b \neq 1$:

$$\lg I = a' + b \lg C \quad (\text{VII-14a})$$

и линейная зависимость связывает логарифм интенсивности I и логарифм концентрации C .

По приведенным формулам нельзя непосредственно вычислять концентрацию, потому что коэффициенты a и b могут быть определены только опытным путем для каждого отдельного случая.

Коэффициент b , как правило, уменьшается по мере увеличения концентрации определяемого элемента в пробе. Поэтому зависимость I от C становится менее выраженной и точность анализа снижается. Значение коэффициента b определяется главным образом реабсорбцией аналитической линии, снижающей ее концентрационную чувствительность. У резонансных линий спад концентрационной чувствительности наступает при меньших концентрациях, чем у менее интенсивных линий (при прочих равных условиях). Для точных количественных определений средних и высоких концентраций следует пользоваться нерезонансными линиями.

В эмиссионном анализе линейная зависимость сохраняется при относительно небольших изменениях концентрации, составляющих примерно один порядок; при очень малых концентрациях область линейности увеличивается. Точность эмиссионного анализа, как правило, уменьшается при больших концентрациях из-за реабсорбции и при концентрациях порядка десятков про-

* Исключение составляет анализ рентгеноспектральным методом наиболее простых малокомпонентных материалов, для которых известны коэффициенты поглощения, необходимые для вычисления коэффициентов, применяемых в формулах перехода от интенсивности к концентрации.

центов оказывается недостаточной для определения основных компонентов без разбавления проб.

Рассмотрим условия, определяющие значения коэффициентов a и b в формуле (VII-13). Для этого воспользуемся зависимостью интенсивности I от концентрации атомов в источнике света N [см. уравнение (VII-3)] и зависимостью этой концентрации от концентрации определяемого элемента в пробе C . В простейшем случае, когда реабсорбция мала и ею можно пренебречь и когда изменение концентрации определяемого элемента не влияет на процесс его атомизации, имеют место соотношения:

$$I \sim Ne^{-E/kT} \quad (\text{VII-15})$$

$$N \sim \kappa C$$

Коэффициент κ зависит от условий, при которых происходит испарение элемента и создается концентрация его свободных атомов N в источнике света. Значение этого коэффициента тем больше, чем больше скорость испарения определяемого элемента из пробы и степень диссоциации его молекул и чем меньше скорость диффузии его атомов из зоны возбуждения. Протекание этих процессов, в свою очередь, определяется как температурой пробы и источника света, так и общим составом исследуемого материала и физико-химическими свойствами определяемого элемента, влияющими на температуру кипения и плавления пробы и на степень диссоциации молекул в источнике света.

Из обоих приведенных соотношений следует, что

$$I \sim \kappa Ce^{-E/kT}$$

следовательно, в формуле (VII-14) коэффициент a содержит два множителя, зависящие от условий анализа и от свойств определяемого элемента. В отдельных случаях характеристики пробы, влияющие на условия испарения, атомизации и возбуждения в источнике света, изменяются в зависимости от концентрации определяемого элемента; тогда зависимость I от C усложняется, т. е.

$$N = \kappa C^n$$

отсюда

$$I = a' C^n$$

При $n > 1$ зависимость I от C усиливается, а при $n < 1$ уменьшается. Если имеет место также реабсорбция, то показатель при C зависит и от нее. Таким образом, значения обоих коэффициентов a и b определяются сложной совокупностью процессов, протекающих в источнике света и зависящих от его характеристик и физико-химических характеристик исследуемого материала. Это означает, что a и b постоянны при условии

постоянства всех условий получения спектра определяемого элемента. Эта зависимость является источником методических ошибок, однако она используется для выбора оптимальных условий анализа.

Анализ по спектрам флуоресценции. Зависимость интенсивности от концентрации имеет такой же характер, как и при эмиссионном спектральном анализе. Флуоресцентный метод предназначен для определения весьма малых содержаний, поэтому концентрационная чувствительность линии сохраняется при изменении концентрации на несколько порядков величины, например при содержании элементов в растворах 10^{-3} — $10^{-6}\%$.

Атомно-абсорбционный анализ. Поглощение отдельной аналитической линии $\lambda_{i,l}$ при определенных условиях опыта подчиняется закону Ламберта — Бера:

$$I_{i,l} = I_{i,l}^0 e^{-aC} \quad (\text{VII-16})$$

или

$$D = \lg \frac{I_{i,l}^0}{I_{i,l}} = 0,43aC$$

где C — концентрация элемента в пробе;
 a — постоянная величина;

$I_{i,l}^0, I_{i,l}$ — интенсивности просвечивающего излучения на длине волны аналитической линии $\lambda_{i,l}$ соответственно до введения пробы и при введении пробы в атомизатор;

D — оптическая плотность исследуемого атомного пара на аналитической линии.

При достаточно малых значениях aC

$$I_{i,l} = I_{i,l}^0 aC \quad \text{или} \quad \frac{I_{i,l}}{I_{i,l}^0} = aC \quad (\text{VII-17})$$

Между оптической плотностью и концентрацией, а при небольших оптических плотностях между поглощением и концентрацией имеется линейная зависимость, если коэффициент a — величина постоянная.

Напомним, что коэффициент поглощения $\kappa_{l,m}$ равен $a_0 N_{l,m}$, а общее число квантов, поглощенных в единицу времени на длине dL , составляет $\kappa_{l,m} dL$. Поскольку $\kappa_{l,m} dL = -dI_{l,m} = -a_0 N_{l,m} dL$:

$$N_l = a'C$$

отсюда

$$\frac{dI_{l,m}}{I_{l,m}} = -a_0 a' f_{l,m} C dL$$

Это уравнение выражает закон Ламберта — Бера в дифференциальной форме. Отсюда следует, что в формуле (VII-16), выражающей этот закон, коэффициент

$$a = a_0 a' f_{l,m} L$$

Коэффициент a зависит от длины волны поглощающего слоя L , вероятности энергетического перехода атома $E_l \rightarrow E_m$, от коэффициента α , определяющего концентрацию атомов N элемента в поглощающем объеме, так как по уравнению (VII-15) $N = aC$.

Практически коэффициент a в некоторой степени зависит от температуры атомизатора, от характера обменных химических реакций, протекающих в пламени (или в других атомизаторах) между соединениями определяемого элемента и других компонентов пробы, а также компонентами газовой среды атомизаторов. В ряде случаев от общего состава проб зависит степень диссоциации молекул определяемого элемента и скорость его испарения.

Формула Ламберта — Бера справедлива, т. е. зависимости D от C и I от C [см. уравнение (VII-17)] линейны лишь тогда, когда коэффициенты α и a_0 не изменяются от изменения концентрации C .

Рентгеноспектральный анализ. В спектре флуоресценции при анализе относительно простых малокомпонентных проб интенсивность аналитической линии связана с концентрацией определяемого элемента простой линейной зависимостью:

$$I = aC \quad (\text{VII-18})$$

где a — коэффициент, зависящий от физических свойств пробы (ее плотности, размера частиц при анализе порошков, от обработки поверхности металлических проб и т. п.), от толщины облучаемой пробы, от условий возбуждения и измерения интенсивности и от состава «наполнителя»*.

Линейность сохраняется до концентрации 100%. Точность анализа при высоких содержаниях определяемых компонентов не снижается и остается высокой: относительная ошибка воспроизводимости может быть меньше 0,1%.

В более сложных случаях анализа многокомпонентных проб интенсивность связана с концентрацией нелинейным соотношением:

$$I = \frac{\kappa C}{\alpha_n + \alpha_c} \quad (\text{VII-19})$$

где α_n — коэффициент, зависящий от природы остальных компонентов пробы — наполнителя (если их состав изменчив, то α_n — непостоянно).

* Наполнителем в рентгеноспектральном анализе называют все основные неопределяемые компоненты пробы.

Влияние состава на интенсивность может иметь следующее происхождение. Если края поглощения компонентов близки к краям поглощения определяемого элемента, то они «перехватывают» возбуждающее излучение и тогда на долю определяемого элемента приходится меньше возбуждающих квантов. Если же возбуждаемые компоненты испускают характеристические линии, более коротковолновые, чем край поглощения определяемого элемента, то он этим излучением довозбуждается, и интенсивность его линий возрастает. Вместе с тем флуоресцентное излучение определяемого элемента частично теряется в самой пробе, когда его длина волны меньше длины волны краев поглощения других ее компонентов.

Спектры поглощения. При определенных условиях опыта справедлив закон Ламберта — Бера:

$$I = I_e^0 - \tau NL = I_e^0 - \tau_m \rho L = I_e^0 - aC$$

где τN , $\tau_m \rho$ — число квантов данной частоты, поглощенных образцом толщиной l см;

I_e^0 — начальная интенсивность источника рентгеновского излучения;

τ_m , τ — массовый и линейный коэффициенты поглощения на той же частоте;

C — концентрация элемента;

ρ — плотность образца;

L — толщина образца.

В общем случае a зависит от коэффициентов поглощения нескольких компонентов пробы, а также от дисперсности образца. Поэтому, как и при флуоресцентном анализе, наполнитель влияет на коэффициенты в соотношениях, выражающих зависимость интенсивности от определяемой концентрации. Закон Ламберта — Бера справедлив лишь при постоянном наполнителе, не влияющем на τ_m , постоянных плотности ρ и толщине образца L .

Эталон и калибровка аппаратуры. Коэффициенты в формулах, выражающих зависимость интенсивности от концентрации элемента в пробе, можно считать практически постоянными только тогда, когда состав проб, их физическое состояние, условие анализа изменяются в относительно узких пределах. Значение этих коэффициентов рассчитать заранее невозможно. Следует еще добавить, что излучение источника света используется лишь частично (в зависимости от конструкции приборов) и приемники света регистрируют некоторую долю излучения, которую практически точно рассчитать не удается.

Для уменьшения ошибок под влиянием общей композиции проб на интенсивность аналитических линий определяемого

элемента необходимо, во-первых, калибровать аппаратуру по эталонам, которые как можно ближе подходят к пробам и по составу неопределяемых компонентов, и по физическому состоянию, во-вторых, атомизировать пробу, возбуждать и регистрировать спектры эталонов и проб одинаковыми способами.

Для снижения случайных ошибок определения концентрации по эталонам следует весьма тщательно воспроизводить условия анализа на каждом этапе; например, в оптическом анализе необходимо стабилизировать температуру испарения пробы, температуры атомизации и возбуждения, состав среды, в которой происходит диссоциация молекул и возбуждение атомов, условия регистрации, а в рентгеноспектральном анализе — плотность проб, толщину поглощающего слоя, интенсивность возбуждающего излучения и его спектральный состав, условия регистрации.

Характеристики методов анализа. Оптический спектральный анализ. Абсолютная чувствительность эмиссионного анализа, т. е. наименьшее обнаруживаемое весовое количество вещества, составляет миллионные доли грамма. Относительная чувствительность метода, т. е. наименьшая обнаруживаемая концентрация элемента, в процентах без обогащения пробы равна 10^{-4} — $10^{-6}\%$. Метод атомной абсорбции и атомной флуоресценции характеризуется абсолютной чувствительностью 10^{-10} ÷ 10^{-14} г. Путем предварительного обогащения проб относительную чувствительность анализа можно значительно увеличить.

По точности оптический спектральный анализ при малых содержаниях порядка 0,01 и 0,001% определяемого элемента превосходит классический химический анализ и рентгеноспектральный анализ.

Оптический спектральный анализ относится к числу наиболее быстрых методов определения состава вещества, так как в этом методе по сравнению со многими другими методами анализа, подготовка проб к анализу и измерения занимают относительно мало времени. Наиболее широко применяются экспрессный анализ сплавов и шлаков для контроля металлургических процессов, маркировочный анализ на металлургических предприятиях; анализ почвы, руд и минералов, экспрессный анализ производственных растворов, биологических жидкостей, определение примесей в чистых материалах, локальных анализ, позволяющий устанавливать распределение отдельных составляющих в исследуемых сплавах или определять состав посторонних малых включений в различных материалах.

Рентгеноспектральный анализ. Флуоресцентный анализ применяется более широко, чем анализ по первичным спектрам, потому что он проще, быстрее и обладает более высокой чувствительностью. Однако интенсивность линий

определяемых элементов в спектре флуоресценции, как правило, значительно больше зависит от валового состава пробы, чем при возбуждении электронами. Поэтому ошибка определения под влиянием «третьих» элементов в анализе по первичным спектрам меньше, чем в анализе по спектрам флуоресценции. Первичные спектры используют большей частью для локального анализа.

Флуоресцентный анализ имеет ряд достоинств по сравнению с оптическим эмиссионным анализом:

1) высокую точность (до десятых долей процента) определения больших содержаний элементов (порядка процентов и десятков процентов);

2) результат анализа практически не зависит от вида соединения, в котором находится определяемый элемент;

3) меньше ошибка, вызванная неоднородностью распределения определяемого элемента в пробе;

4) рентгеновский характеристический спектр элемента проще его оптического спектра и опасность «наложений» линий различных компонентов пробы в рентгеновской области меньше, в особенности при анализе сплавов и смесей элементов с очень сложными оптическими спектрами, как, например, редкоземельные элементы, тугоплавкие металлы и т. п.

По чувствительности все методы рентгеноспектрального анализа значительно уступают оптическому спектральному анализу.

Наблюдается отчетливая зависимость между чувствительностью рентгеноспектрального анализа и атомным номером определяемого элемента. В настоящее время можно определять элементы с атомным номером, большим 12, начиная с концентраций 10^{-2} — $10^{-1}\%$. В отдельных случаях удается увеличить чувствительность до $10^{-3}\%$. Элементы с меньшими атомными номерами до $Z = 11$ (Na) не определяются при помощи современной аппаратуры; с наибольшей чувствительностью определяются элементы от 21-го до 58-го.

Интервал определяемых концентраций у всех элементов, начиная с 13-го, от 0,01% до 100%.

Флуоресцентный анализ применяют главным образом для экспрессного контроля состава продукции металлургических производств, когда необходимо определять содержание основных компонентов сплавов цветных металлов, высоколегированных сталей, шлаков, а также для анализа смеси редкоземельных элементов и анализа руд.

Абсорбционный спектральный анализ больше всего подходит для определения содержания известного тяжелого элемента в среде, состоящей из легких элементов, например для определения серы в нефти, свинца в бензине и т. д.

ОПТИЧЕСКИЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

§ 2. АППАРАТУРА

В спектральном анализе применяется следующая аппаратура: генераторы для возбуждения электрических разрядов (искры, дуги и др.), пламенные атомизаторы, штативы с держателями электродов, спектральные приборы с визуальной, фотографической или фотоэлектрической регистрацией и аппаратура для исследования спектрограмм.

Источник света, генераторы, спектральные приборы, способ регистрации спектра выбирают в зависимости от требуемой точности, чувствительности и скорости анализа с учетом физико-химических свойств пробы и определяемых элементов, а также имеющегося количества пробы.

Помимо основной аппаратуры необходимы специальные приспособления для подготовки проб к анализу и некоторые другие вспомогательные устройства, в том числе для обработки результатов измерений с неавтоматизированными приборами.

Широкое применение получают специализированные аналитические установки и приборы, состоящие из приборных элементов, приспособленных и определенным способом скомпонованных для решения лишь отдельных аналитических задач. К числу таких установок относятся: стилоскопы, стилометры, квантометры, пламенные фотометры, атомно-абсорбционные спектрофотометры.

Источники света

Источники для анализа твердых, жидких и порошкообразных проб. Высоковольтная конденсированная искра. Принципиальная электрическая схема генератора искрового разряда показана на рис. VII-9. Конденсированная искра образуется между электродами 2 аналитического промежутка 1, в который поступает материал исследуемой пробы. Электроды подключены к конденсатору 4 емкостью от нескольких тысячных до нескольких сотых долей микрофард; конденсатор соединяется с аналитическим промежутком через катушку 3, имеющую индуктивность до сотых долей миллигенри. На конденсатор подается переменное напряжение со вторичной обмотки трансформатора 5 мощностью в несколько сотен ватт; первичная обмотка трансформатора через реостат 7 включается в сеть переменного тока 127 или 220 В, 50 Гц.

Напряжение на конденсаторе 4 и на промежутке 1 периодически в такт с напряжением сети повышается до 10 и более киловольт. После того как сетевое напряжение прошло нулевое

значение (рис. VII-10), начинает увеличиваться вместе с ним и напряжение на конденсаторе, который при этом накапливает электрическую энергию, и возрастает напряжение на аналитическом промежутке. В некоторый момент $t_{пр}$ напряжение между

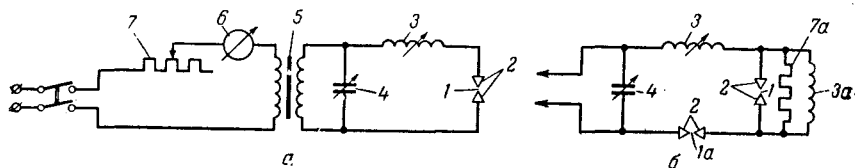


Рис. VII-9. Принципиальные схемы генераторов конденсированной искры: а — с одним искровым промежутком; б — с двумя искровыми промежутками; 1 — аналитический промежуток; 1а — вспомогательный промежуток; 2 — электроды; 3, 3а — катушки индуктивности; 4 — конденсатор; 5 — трансформатор; 6 — амперметр; 7 и 7а — сопротивления.

электродами достигает «напряжения пробоя» $V_{пр}$ и в аналитическом промежутке возникает электрический ток, который поддерживается за счет энергии, накопленной конденсатором к моменту пробоя $t_{пр}$. На рис. VII-10, б пунктиром показано напряжение на аналитическом промежутке пока нет пробоев, а сплошной линией — изменение напряжения при пробоях.

Индуктивность 3, емкость 4 и искровой промежуток 1 (см. рис. VII-9) образуют колебательный контур, в котором возникает переменный ток высокой частоты; при этом напряжение

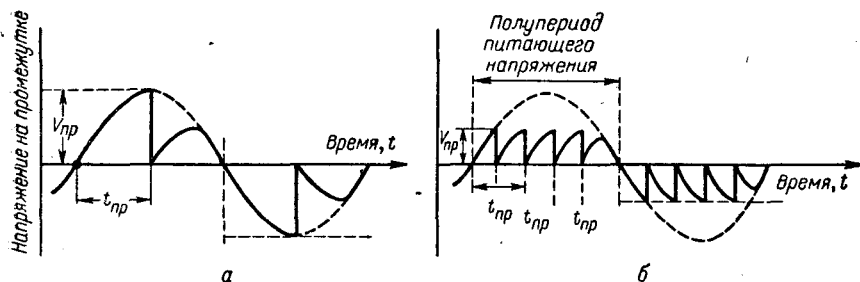


Рис. VII-10. Изменение напряжения на аналитическом промежутке: а — напряжение при одном пробое за полупериод; б — напряжение при четырех пробоях ($t_{пр}$ — момент пробоя; $V_{пр}$ — напряжение пробоя).

на искровом промежутке 1 периодически спадает до нескольких десятков вольт, конденсатор быстро разряжается, расходуя накопленную им энергию в течение примерно 10^{-4} с, после чего разрядный ток в контуре прекращается.

Энергия, накопленная конденсатором 4, расходуется за очень короткое время, поэтому после каждого пробоя в искровом промежутке 1 возникает ток большой мощности и большой плот-

ности. При каждом импульсе тока с весьма малых участков поверхности электродов взрывоподобно вырывается материал в виде струи горячего пара — факела.

Схема генератора позволяет регулировать число пробоев аналитического промежутка в каждый полупериод питающего напряжения. Частота пробоев зависит от длины искрового промежутка, от значения сопротивления 7, индуктивности 3, емкости конденсатора 4, амплитуды напряжения на вторичной обмотке трансформатора 5 ($V_{пр}$), при котором происходит пробой, от формы и состояния рабочих поверхностей электродов.

Число пробоев за полупериод выбирают в зависимости от требуемых точности и чувствительности анализа. Величину искрового промежутка, сопротивления реостата 7, емкости конденсатора 4, амплитуды напряжения на вторичной обмотке трансформатора, форму электродов выбирают экспериментально при разработке методики анализа.

От этих параметров схемы зависят общее количество пробы, поступающее в разряд с электродов в единицу времени, и температура разряда, т. е. концентрация атомов в разряде и условия возбуждения, и в конечном счете, интенсивность аналитических линий определяемых элементов при данной концентрации их в пробе.

Опыт показывает, что при однократном пробое уменьшается ошибка воспроизводимости, а при многократных пробоях увеличивается количество света, регистрируемое в единицу времени, что позволяет, например, сократить время измерения, если при этом, однако, не уменьшается мощность разряда и его температура.

При каждом пробое электрод поражается на глубину всего до десятых долей миллиметра на площади диаметром 0,2 мм, а за время регистрации света, которое большей частью не превышает 1 мин, образуется «пятно обсыхания» диаметром в несколько миллиметров. Таким образом, происходит локальный отбор очень небольшого количества материала электрода ($10^{-2} — 10^{-3}$ см³). Поэтому для точного анализа вещества определяемые элементы должны быть распределены весьма равномерно, в противном случае не происходит необходимого усреднения пробы, поступающей в зону возбуждения, и возрастает ошибка анализа.

Плотность тока в искре достигает десятков ампер на 1 см², поэтому температура вещества в атомизированном состоянии и электронов равна десяткам тысяч градусов. В спектре искры наблюдается особенно много линий по сравнению с другими источниками света, в том числе линии атомов и ионов атмосферы и, кроме того, интенсивный непрерывный спектр рекомбинации — фон, мешающий анализу.

Ошибки анализа возникают из-за того, что $V_{пр}$, а следовательно, и энергия каждого единичного разряда заметно зависят от расстояния между рабочими поверхностями электродов, от их чистоты и обработки. Для количественных анализов необходимо с точностью до $\pm 0,1$ мм воспроизводить расстояние между электродами, форму их рабочей поверхности и тщательно ее зачищать.

Для того чтобы еще более снизить случайную ошибку анализа путем стабилизации $V_{пр}$, включают в схему дополнительный постоянный задающий искровой промежуток (рис. VII-9, б) с несколько большим расстоянием между электродами, чем у аналитического. Тогда напряжение, необходимое для пробоя, подается на аналитический промежуток только после пробоя вспомогательного. Так как $V_{пр}$ вспомогательного промежутка постоянно, то и $V_{пр}$ аналитического промежутка тоже стабилизируется.

При зарядке конденсатора 4, когда в цепи колебательного контура протекает только зарядный ток, напряжение из конденсатора равно напряжению на вспомогательном промежутке 1а. На аналитическом промежутке 1 напряжение очень мало, так как он шунтирован омическим 7а или индуктивным 3а сопротивлениями, значительно меньшими, чем сопротивление вспомогательного промежутка 1а до его пробоя. На конденсаторе напряжение растет до напряжения пробоя вспомогательного промежутка, а не аналитического, как в первой схеме.

После пробоя промежутка 1а сопротивление его падает скачком до нескольких омов и тогда напряжение в цепи 3а, 4, 7а распределяется между ее элементами по-новому, так как изменилось соотношение их сопротивлений; оно будет теперь наибольшим на сопротивлениях 7а или 3а, а значит, и на электродах аналитического промежутка (сопротивление 7а или 3а стало значительно больше сопротивления промежутка 1а). Это напряжение достаточно велико и потому вслед за вспомогательным промежутком пробивается и аналитический промежуток. Его сопротивление, в свою очередь, резко уменьшается и становится значительно меньше сопротивления 7а (или 3а), поэтому основной ток протекает между электродами аналитического промежутка.

К числу искровых генераторов, выпускаемых в СССР, относятся генераторы ИГ-2, ИГ-3.

Низковольтная искра. Принципиальная электрическая схема генератора низковольтной искры дана на рис. VII-11. Она состоит из двух частей: контура питания и контура поджига (активизатор), включенных в сеть переменного тока (120, 220 В, 50 Гц). Параллельно аналитическому промежутку 1 подключен конденсатор 2 питающего контура емкостью 10—100 мкф; он заряжается через сопротивление 3 сетевым током, который контролируют амперметром 4. Конденсатор периодически заряжается до напряжения порядка нескольких сотен вольт, в такт с напряжением сети; при этом он накапливает большую энергию, но его напряжения не хватает для пробоя

аналитического промежутка 1, и разряд может возникнуть только при работе активизатора.

Активизатор периодически подает в такт с изменением напряжения на конденсаторе основного контура на аналитический промежуток 1 высокое напряжение, достаточное для его пробоя. Колебательный контур 5, 6, 7 подключен к вторичной обмотке трансформатора активизатора 8. Поэтому после пробоя промежутка 7 в этом контуре периодически возникают электрические колебания.

Повышающий трансформатор 9 передает электрические колебания в схему питания разряда, поэтому на аналитический промежуток 1 после каждого пробоя искрового промежутка 7 подается напряжение в несколько десятков тысяч вольт.

Активизатор регулируется аналогично генератору конденсированной искры, его настраивают на один или несколько импульсов «поджигающего» напряжения для создания соответственно одного или нескольких импульсов тока в аналитическом промежутке за полупериод питающего напряжения. Число поджигающих импульсов регулируют изменением сопротивления 10 и расстояния между электродами искрового промежутка активизатора 7.

Более совершенные генераторы имеют электронные схемы управления работой активизатора, периодически подающие необходимое напряжение на первичную обмотку трансформатора 8. Они позволяют регулировать частоту пробоя промежутка 7 и изменять интервалы времени между ними, варьировать в более широких пределах аналитические характеристики разряда. Имеется возможность, например, пропускать ток через аналитический промежуток каждый полупериод сетевого напряжения либо через один полупериод (тогда получается однополярный — выпрямленный ток), либо через заданное число полупериодов (прерывистая искра).

После пробоя аналитического промежутка 1 конденсатор 2 разряжается очень быстро. Как и при получении высоковольтной искры, скорость разрядки конденсатора здесь значительно превосходит скорость зарядки, так как сопротивление аналитического промежутка 1 после пробоя значительно меньше сопротивления 3. Поэтому между электродами аналитического

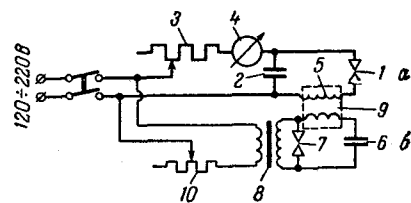


Рис. VII-11. Принципиальная схема генератора низковольтной искры и дуги переменного тока:

а — контур питания; б — контур поджига (активизатор); 1 — аналитический промежуток; 2 — конденсатор; 3 — реостат; 4 — амперметр; 5 — катушка индуктивности; 6 — конденсатор активизатора; 7 — искровой промежуток активизатора; 8 — трансформатор активизатора; 9 — повышающий трансформатор; 10 — реостат активизатора.

промежутка I возникают кратковременные импульсы тока, чередующиеся с более длительными паузами. При небольшом числе пробоев продолжительность импульсов тока через аналитический промежуток остается неизменной, а их число возрастает.

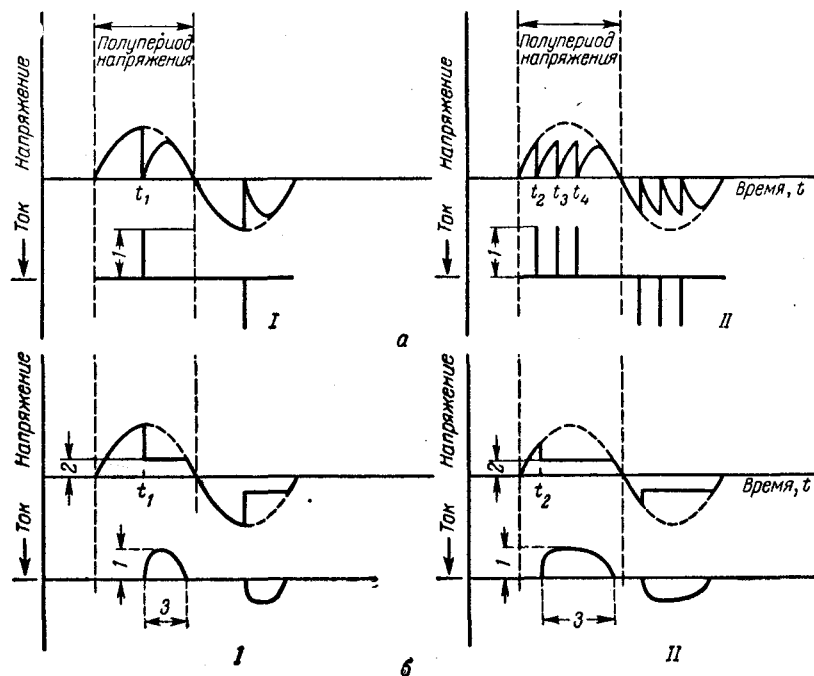


Рис. VII-12. Напряжение на аналитическом промежутке и разрядный ток при искровом (а) и дуговом (б) разрядах:

I — при одном пробое активизатора за полупериод; II — при трех пробоях за полупериод t_1, t_2, t_3, t_4 — моменты пробоя; 1 — амплитуда импульса тока; 2 — напряжение горения дуги; 3 — продолжительность импульса дугового тока.

Схематическое изображение изменения напряжения на электродах аналитического промежутка приведена на рис. VII-12.

Общая энергия, расходуемая в течение одного импульса тока низковольтной искры, почти такая же, как и у высоковольтной искры. В спектре низковольтной искры тоже наблюдаются линии нейтральных атомов и линии ионов элементов, входящих в состав электродов и атмосферы.

Условия испарения материала электродов и возбуждения спектра, как и при работе с высоковольтным генератором, зависят от значений емкости, индуктивности и сопротивления,

включенного последовательно аналитическому промежутку. За время каждого импульса испаряется больше материала с электродов, чем при импульсе конденсированного высоковольтного искрового разряда, так как длительность импульса тока низковольтной искры больше. Конструкция генераторов дает возможность в некоторых пределах изменять указанные параметры схемы и выбирать условия анализа применительно к исследуемому материалу и определяемым элементам.

Для создания низковольтной искры пользуются генераторами ДГ-1, ДГ-2 и генератором типа ГЭУ с электронным управлением пробоя аналитического промежутка.

Дуга переменного и постоянного тока. Генератор для питания дуги переменного тока получается из генератора низковольтной искры (см. рис. VII-11), если отключить конденсатор 2. Незначительная емкость около 0,01 мкф нужна для того, чтобы направить токи высокой частоты в аналитический промежуток и исключить их попадание в сеть.

Для получения дугового разряда необходимо изменить параметры схемы контура питания генератора низковольтной искры в соответствии с приведенными ниже данными:

Емкость конденсатора, мкф	Индуктивность, мГн	Сопротивление, Ом
Искра 12	0,09	< 100
Дуга 0,01	0,2	< 100

В каждый полупериод питающего напряжения после первого пробоя промежутка активизатора 7 между электродами аналитического промежутка возникает дуговой разряд, для поддержания которого необходимо напряжение горения $V_{гор}$ всего лишь в несколько десятков вольт. Когда в конце полупериода сетевое напряжение уменьшается настолько, что на долю аналитического промежутка приходится напряжение, меньшее $V_{гор}$, ток прекращается. Полярность электродов дуги изменяется в каждый полупериод.

Чем раньше наступает пробой вспомогательного промежутка, тем продолжительнее импульс дугового тока; он составляет значительную долю полупериода, т. е. длится около 0,01 с. На рис. VII-12 схематически сравниваются импульсы при одном (слева) и при трех (справа) пробоях за полупериод питающего напряжения. В зависимости от продолжительности импульса тока и от амплитуды тока изменяются температура электродов, т. е. условия испарения, а также и условия возбуждения спектра.

Амплитуда тока зависит от величины сопротивления, включенного последовательно с аналитическим промежутком. Фазу пробоя вспомогательного, а следовательно, и аналитического

промежутка можно регулировать, включая различные сопротивления последовательно с первичной обмоткой трансформатора или же изменяя длину вспомогательного промежутка. В первом случае изменяется скорость зарядки конденсатора активизатора, а во втором — пробойное напряжение вспомогательного промежутка.

Скорость испарения с поверхности электродов и температуру дуги можно в некоторых пределах изменять, регулируя амплитуду тока и его длительность, и таким способом подбирать благоприятные условия анализа.

Для получения дуги переменного тока пользуются генераторами ДГ-1, ДГ-2 и генератором с электронным управлением ГЭУ-1.

В генераторах с электронным управлением режим работы активизатора регулируют частотой подачи напряжения на первичную обмотку трансформатора активизатора.

Активизатор (см. рис. VII-11) позволяет создать прерывистую дугу; для этого в цепь первичной обмотки трансформатора включают прерыватель. К этому приему прибегают во избежание перегрева легкоплавких проб, когда для анализа они используются в виде электродов.

Схема питания дуги постоянного тока имеет выпрямитель мощностью в несколько киловатт на напряжение не менее 200—400 В (с малой пульсацией), балластное регулируемое сопротивление, рассчитанное на токи от 1 до 25 А, которое соединены последовательно с аналитическим промежутком. Длина промежутка составляет несколько миллиметров. Для первоначального зажигания дуги применяют активизатор.

Анод дуги разогревается гораздо сильнее катода и, следовательно, интенсивнее испаряется.

Скорость испарения электродов дуги значительно больше, чем электродов искры, а локальность анализа меньше. Температура электродов увеличивается по мере увеличения тока дуги и уменьшается, если применяются материалы с более высокой теплопроводностью или с более низкой температурой плавления.

Температура электронов растет с увеличением тока дуги и падает при испарении с электродов элементов, имеющих низкие энергии ионизации.

По мере увеличения тока дуги при неизменном составе испаряющегося материала увеличивается общая интенсивность спектра и относительная интенсивность линий ионов по сравнению с линиями атомов.

Температура электронов в дуге меньше, чем в искре. Поэтому в спектре дуги практически нет линий ионов и атомов трудновозбуждаемых элементов. Вместе с тем электроды дуги разо-

греваются и разрушаются разрядом значительно больше, чем электроды высоковольтной искры, поэтому в дугу поступает больше вещества. За этот счет возрастает средняя интенсивность аналитических линий (при условии, что температура электронов еще достаточно высока).

Высокочастотный высоковольтный маломощный разряд. Разряд, возбуждаемый активизатором, служит самостоятельным источником света для локального спектрального анализа, так как он позволяет испарять и отбирать на анализ материал с меньшей площади и с меньшей глубины, чем конденсированная искра. Другой способ локального анализа основан на применении для испарения луча лазера.

Штативы. Электроды дуги и искры укрепляют в держателях специальных штативов, которые дают возможность быстро и точно устанавливать электроды в заданное положение по оптической оси спектрального прибора и осуществлять надежные электрический и тепловой контакты электродов с электрододержателями. Как правило, штативы приспособливают к конкретным аналитическим задачам. Например, имеются специальные штативы для анализа металлов при помощи стилоскопов, стилометров, фотографических и фотоэлектрических установок, а также штативы для анализа руд и растворов, приспособленные к равномерной подаче жидкой или сыпучей пробы в разряд. Штатив заключают в специальный кожух, подсоединенный к вытяжной вентиляции. Кроме того, кожух защищает измерительную аппаратуру от электрических помех, создаваемых генераторами.

При работе с вакуумными спектрометрами штатив помещают в особую камеру, которую заполняют инертным спектрально чистым газом, прозрачным для аналитических линий (обычно аргоном).

На рис. VII-13, а изображен штатив для крепления прутковых образцов, а на рис. VII-13, б — образцов произвольной формы.

Разряд в полном катоде. Электрический разряд этого типа создается в особых двухэлектродных лампах или трубках, наполненных инертным газом (обычно аргоном или неоновом) под небольшими давлениями. Электроды подключаются к стабилизированному источнику тока, который подает на них постоянное или же переменное, но выпрямленное напряжение. Катод лампы изготовлен в виде стаканчика; вблизи от него расположен анод в виде стержня, трубки или кольца из толстой вольфрамовой либо молибденовой проволоки или же из фольги тех же металлов. В полости стаканчика происходит испарение и возбуждение материала катода, и она служит источником света для атомно-абсорбционного, флуоресцентного или

эмиссионного анализа (рис. VII-14). Лампы имеют плоские выходные окошки из кварца или стекла (в зависимости от длины волны аналитических линий определяемых элементов), через которые выходит излучение полого катода. Последовательно с лампой включается балластное сопротивление, позволяющее

также регулировать разрядный ток, контролируемый измерительным прибором.

В эмиссионном анализе применяют разборную трубку (рис. VII-14, б), подключенную к вакуумной уста-

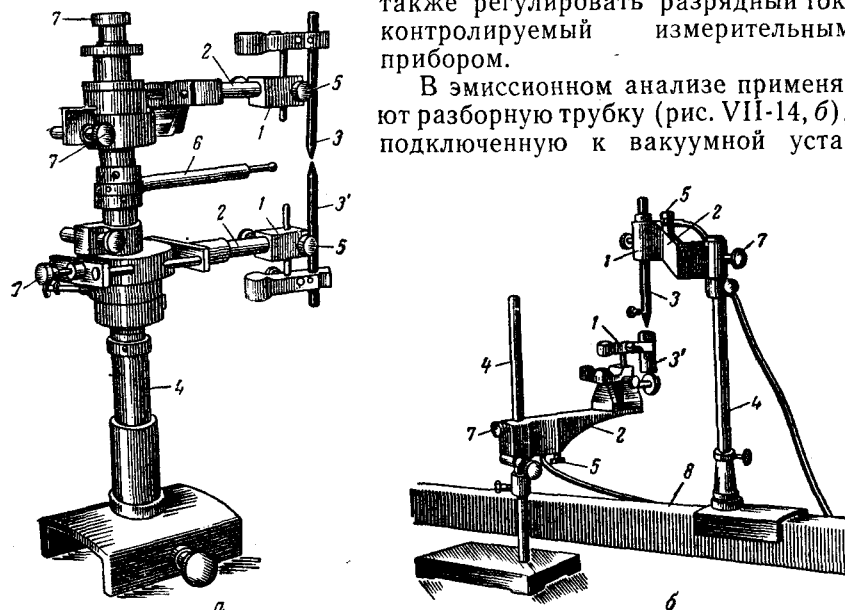


Рис. VII-13. Штативы для крепления прутковых образцов (а) и образцов произвольной формы (б):

1—держатели электродов; 2—изоляторы; 3—электроды; 3'—проба; 4—стойка штатива; 5—клеммы соединения с генератором; 6—шаблон, по которому устанавливаются заданная величина аналитического промежутка и его положение по оптической оси; 7—рукоятки регулировки положения электродов; 8—оптическая скамья, соединенная со спектральным прибором.

новке. Пробу вносят в стаканчик катода, заполняют лампу газом до давлений от десятых долей до нескольких десятков миллиметров ртутного столба (в зависимости от его природы, конструкции катода) и пропускают через нее ток до 1,5 А, в зависимости от исследуемого материала и газового наполнения. Для замены образца вынимают катод из трубки. В рабочем состоянии ее охлаждают проточной водой.

Спектр полости катода содержит главным образом линии материала катода и пробы, а линии спектра газа отсутствуют. Полый катод интенсивно и длительно излучает спектральные линии пробы при очень малом количестве введенного в нее вещества.

Диффузия из полого катода происходит только в направлении его отверстия, а существование электрического поля в зоне возбуждения затрудняет выход ионов из полости, что препятствует выходу материала за пределы зоны возбуждения. Кроме того, при низких давлениях уменьшается вероятность того, что, не успев высветиться, возбужденный атом передаст свою избыточную энергию другой частице.

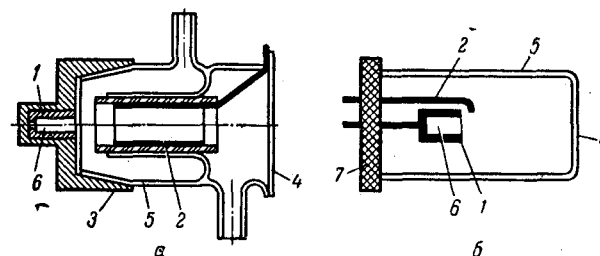


Рис. VII-14. Образцы ламп с полым катодом:

а—для эмиссионного анализа; б—для атомно-абсорбционного и флуоресцентного анализов; 1—катод; 2—анод; 3—вакуумное уплотнение; 4—кварцевое или стеклянное окошко; 5—колба; 6—излучающая полость; 7—цоколь.

Для атомно-абсорбционного и флуоресцентного анализа применяют лампы (см. рис. VII-14, а) емкостью около 200 см³, наполненные газом до давления в несколько миллиметров ртутного столба. Они имеют массивный катод из токопроводящего сплава определяемого элемента или из чистого металла. В том случае, когда такой катод нельзя изготовить, определяемый элемент в виде солей, окислов или тонкой фольги наносят на внутреннюю поверхность катода из другого металла или сплава. Через лампу пропускают ток порядка 10—50 мА, при котором катод имеет низкую температуру порядка нескольких сотен градусов и почти не разрушается разрядом; давление пара определяемого элемента в таких условиях мало, а его линии не реабсорбируются. Это весьма важно, так как реабсорбция приводит к уширению линий, поскольку интенсивность реабсорбированной центральной длины волны становится почти такой же, как и интенсивность ее «крыльев».

Спектр излучения катодной полости содержит линии атомов и ионов элементов катода, а также линии спектров инертного газа-наполнителя. Подбором силы разрядного тока, выбором инертного газа-наполнителя и его давления, а также конструкции катода можно добиться достаточно высокой интенсивности резонансных линий атомов определяемых элементов.

Температура атомизированной пробы остается низкой — порядка нескольких сотен градусов, несмотря на высокую температуру электронов. Следовательно, преимущества использования разряда в полном катоде для атомно-абсорбционного анализа по сравнению с дугой или искрой, когда температура пара

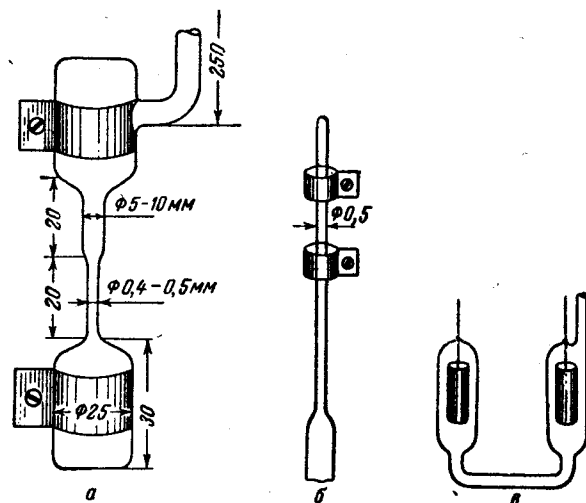


Рис. VII-15. Разрядные трубки для анализа газовых смесей:

а — трубка переменного сечения с внешними электродами; б — капиллярная трубка с внешними электродами; в — трубка с внутренними электродами.

составляет тысячи градусов, еще и в том, что линии практически не расширяются за счет эффекта Доплера, и поэтому увеличивается чувствительность анализа (при обычных приемах регистрации).

Источники света для анализа газовых смесей. Высоко-частотный разряд. Разряд возбуждается в разрядной трубке, наполненной исследуемой газовой смесью. На трубку надеваются металлические кольцевые электроды (рис. VII-15, а, б), которые подсоединяются к электронному генератору высокой частоты. Генератор позволяет изменять частоту в пределах 6—10 мГц и мощность разряда примерно от 100 до 400 Вт.

Спектр разряда содержит линии атомов и ионов. Интенсивности этих линий и соотношение интенсивности атомного и ионного спектра зависят от плотности разрядного тока и давления газа в трубке.

Помимо атомных спектров возбуждаются спектры недиссоциированных молекул активных газов: азота, углерода, кислорода. Молекулы этих газов образуются и в самом разряде. Интенсивностью линий определяемых элементов можно управлять, изменяя диаметр трубки или давление газа, так как от этого изменяется плотность тока, т. е. концентрация электронов и в некоторой степени независимо от нее температура электронов. Таким способом подбирают условия, благоприятные для уменьшения каждого компонента смеси; например, по мере обнаружения каждого компонента смеси, соответственно, и интенсивность линий трудновозбудимых элементов; по мере уменьшения диаметра трубки при тех же токе и давлении увеличивается концентрация возбуждающих электронов, т. е. число актов возбуждения, приходящих в единицу времени на каждый атом.

Трубки наполняют исследуемым газом до давления от десятых долей до десятков миллиметров ртутного столба. В некоторых смесях инертных газов удается возбудить высокочастотный разряд, даже если они находятся в больших емкостях при давлении в сотни миллиметров ртутного столба.

Тлеющий и дуговой разряды. Такие разряды постоянного или переменного тока возбуждают в трубках с внутренними электродами (рис. VII-15, в) в виде полых цилиндров из металлической фольги или в виде толстой проволоки источниками постоянного или переменного напряжения порядка сотен вольт при давлениях газа до сотен миллиметров ртутного столба.

В зависимости от состава газовой смеси через трубку пропускают ток порядка десятков и сотен миллиампер при напряжении между электродами 1000—1500 В.

Разрядные трубки постоянно подсоединены к вакуумной установке для их очистки от воздуха или остатков пробы и наполнения исследуемым веществом.

Для анализа по линиям ультрафиолетовой области спектра трубки изготовляют из прозрачного кварца; в остальных случаях — из тугоплавкого стекла.

Пламена. Пламя относится к числу наиболее стабильных атомизаторов для атомно-абсорбционного и флуоресцентного анализов и к самым стабильным источникам света для эмиссионного спектрального анализа. Однако температура пламени ниже температуры дуги и тем более искры, поэтому область применения пламени в эмиссионном спектральном анализе ограничена.

Горелку вместе с устройствами, которые подают пробу в пламя, называют *пламенным атомизатором*. Наиболее распространены в аналитической практике горючие смеси следующего состава:

Горючий газ	Окислитель	Температура пламени, °К	Скорость рас пространения фронта горения, см/с
Пропан	Воздух	2200 (холодное)	—
Ацетилен	Воздух	2400 (холодное)	266
Водород	Воздух	2320 (холодное)	440
Ацетилен	Закись азота	2950 (горячее, восстановительное)	180
Водород	Кислород	3033 (горячее)	3680

Различают пламена турбулентные и ламинарные в зависимости от условий истечения газов из горелки; первые получаются при смешивании горючего газа и окислителя непосредственно на выходе горелки, а вторые, более спокойные, — при предварительном смешивании в камере перед поступлением в горелку.

Пламена разделяются на высоко- и низкотемпературные, восстановительные и без восстановительной атмосферы. В атмосфере восстановительных пламен имеется избыточная концентрация углерода, способного восстанавливать окислы определяемых элементов.

Аналитические характеристики пламен. В более холодном пламени пропан — воздух возбуждаются атомные спектры элементов, имеющие низкие энергии возбуждения, а также спектры недиссоциированных молекул. В этом пламени прочные молекулы таких веществ, как, например, окислы редкоземельных элементов, алюминия и молибдена, диссоциируют в недостаточной степени, поэтому для определения указанных элементов пламя пропан — воздух не подходит. Оно применяется лишь для атомно-абсорбционного и атомно-флуоресцентного определения большого числа элементов, образующих менее прочные соединения, например Cu, Zn, Mg, Mn, Fe, Ni и др.

В эмиссионном спектральном анализе применение пламени пропан — воздух ограничено определением тех элементов, которые не только не образуют прочных соединений, но имеют еще и низкие энергии возбуждения — 2—4 эВ (щелочные и щелочноземельные элементы) и линии которых к тому же не совпадают по длине волны с полосами молекулярных спектров компонентов горючей смеси.

Высокотемпературное пламя водород — кислород позволяет атомизировать значительно большее число соединений и возбуждать значительно большее число элементов; плохо атомизируются лишь наиболее прочные окислы таких, например, элементов, как Mo, Ti и редкоземельные элементы.

В атомно-абсорбционном анализе пламя водород — кислород применяют редко, так как в отношении атомизации большинства элементов оно практически не имеет преимуществ по сравнению с пламенем ацетилен — воздух или ацетилен — закись азота.

В эмиссионном анализе это пламя позволяет определять элементы с энергией возбуждения 5—6 эВ, в том числе те из них, которые хотя и атомизируются, но не возбуждаются в пламени пропан — воздух.

Пламя ацетилен — закись азота отличается от остальных тем, что оно имеет одновременно высокую температуру и восстановительную атмосферу благодаря высокой концентрации

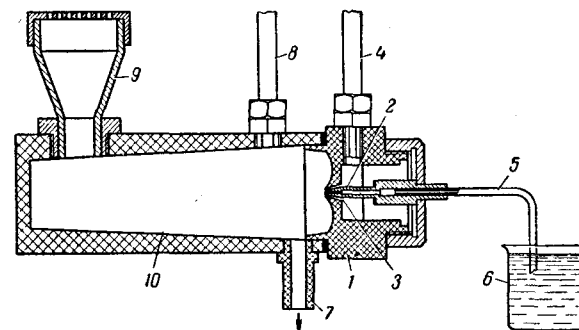


Рис. VII-16. Атолизатор с пламенем для анализа растворов:

1 — распылитель; 2 — внутреннее сопло; 3 — внешнее сопло; 4 — патрубок ввода окислителя; 5 — капилляр, подающий раствор в распылитель; 6 — стаканчик с раствором; 7 — дренажная трубка; 8 — патрубок для ввода горячего газа; 9 — горелка; 10 — камера.

углерода; эти два условия обеспечивают атомизацию таких прочных соединений, как окислы редкоземельных элементов, Al, V, Mo, Ti.

Условия атомизации указанных элементов в других высокотемпературных пламенах улучшают путем введения вспомогательных органических соединений вместе с исследуемым раствором.

При атомно-абсорбционном и атомно-флуоресцентном анализе эмиссионный спектр высокотемпературных пламен является помехой, которую приходится устранять при помощи особых приемов регистрации.

В пламени диссоциация анализируемого вещества существенно меньше, чем, например, в дуге или искре, однако некоторые легковозбудимые элементы ионизируются и в высокотемпературных пламенах. Эти обстоятельства снижают концентрацию свободных атомов. Степень ионизации, при прочих равных условиях, увеличивается по мере понижения концентрации.

Горелки. Атолизатор с пламенем показан на рис. VII-16. В эмиссионном и атомно-флуоресцентном анализе этот атолизатор используется с горелкой Меккера, образующей конусообразное пламя. В атомно-абсорбционном анализе атолизатор

снабжают щелевой горелкой, образующей широкое плоское пламя. Пламя такой формы позволяет увеличить оптическую длину поглощающего слоя.

Распылитель. В современных приборах для работы с ламинарным пламенем применяется главным образом пневматический способ распыления растворов; устройство распылителя схематически показано на рис. VII-16.

Распылитель имеет два концентрических сопла 2 и 3, через внешнее сопло 3 в камеру выходит с большой скоростью поток воздуха (или другого окислителя), поступающего в распылитель по патрубку 4, благодаря чему раствор из стаканчика 6 засасывается в капилляр 5 и подается во внутреннее сопло 2, по выходе из которого разбивается на мельчайшие капельки потоком газа-окислителя. Смешиваясь с газом-окислителем, капельки раствора в виде аэрозоля поступают через камеру 10 в горелку 9.

Размер капель зависит от конструкции распылителя, скорости газа-окислителя на выходе сопла, расхода раствора, а также от таких его физических характеристик, как вязкость и поверхностное натяжение. Поэтому дисперсность аэрозоля изменяется в зависимости от относительного содержания компонентов, имеющих различные физические характеристики.

Камера. Распылитель 1 (см. рис. VII-16) вставляют в камеру 10, в которой происходит перемешивание аэрозоля с горючим газом (ацетиленом, пропаном и др.), поступающим в камеру по патрубку 8. На пути к горелке более крупные капли оседают на внутренних стенках камеры 10 и стекают в дренаж через трубку 7, поэтому аэрозоль обогащается мелкими каплями, которые лучше испаряются в пламени.

Чем мельче капельки, тем быстрее и полнее они испаряются, тем, при прочих равных условиях, больше концентрация атомов определяемого элемента в пламени. Средний диаметр капель обычно равен 4—10 мкм.

При работе с турбулентными пламенами образование аэрозоля происходит под действием окислителя непосредственно по выходе его из распылителя, где аэрозоль смешивается с горючим газом, камера в этом случае не применяется.

Атомизатор подключен к газовым баллонам через систему газового питания, которая имеет регуляторы и измерители давления, что позволяет выбирать и поддерживать наиболее благоприятный состав и расход горючей смеси.

Спектральные приборы

Для атомного спектрального анализа применяют большей частью дисперсионные спектральные приборы, основными элементами которых являются призмы или дифракционные решетки.

В отдельных случаях для определения одного — трех элементов в несложных материалах с простыми спектрами применяются приборы со светофильтрами, обычно интерференционными, имеющими узкую полосу пропускания, что позволяет с их помощью выделять одну нужную линию.

Оптические схемы дисперсионных приборов. Дисперсионные приборы (рис. VII-17) состоят из трех основных частей: I — коллиматора, II — диспергирующего элемента, III — узла с фокусирующим объективом 5. Эти три части прибора жестко связаны друг с другом, крепятся на массивном основании и заключены в кожухи, защищающие их от постороннего света. Входной коллиматор имеет узкую щель 2 и объектив 3, главная ось которого проходит через центр щели. Второй узел содержит одну или несколько диспергирующих призм 4 или же отражающую дифракционную решетку. Щель параллельна преломляющему ребру призмы или штрихам решетки; ширина щели регулируется в пределах 0—0,4 или 0—0,04 мм в зависимости от назначения прибора.

Если прибор предназначен для фотографирования спектра, то с фокальной поверхностью 6 фокусирующего объектива 5 совмещен светочувствительный слой пластинки или пленки, которые вставляют в кассету; плоскость светочувствительного слоя параллельна входной щели.

В приборах для одновременной фотоэлектрической регистрации нескольких спектральных линий рамка с кассетой заменена экранами с узкими, как правило, нерегулируемыми выходными щелями (шириной 0,01—0,4 мм) по числу одновременно исследуемых линий. Через эти щели потоки света направляются на приемники света (ФЭ и ФЭУ). Приборы, имеющие только одну щель, называют *монокроматорами*. Выходные щели параллельны входной щели; высота всех щелей 10—20 мм в зависимости от конструкции прибора.

Для визуальных наблюдений за фокальную поверхность объектива 5 помещают окуляр или визуальный фотометр.

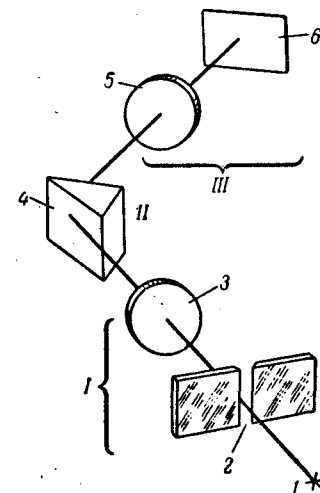


Рис. VII-17. Принципиальная схема призмного и дифракционного приборов:

I — входной коллиматор; II — диспергирующий элемент; III — камерная часть, выходной коллиматор с фокусирующим объективом.
1 — источник света; 2 — входная щель; 3 — коллиматорный объектив; 4 — диспергирующая призма или дифракционная решетка; 5 — фокусирующий (камерный) объектив; 6 — фокальная поверхность.

Прибор с фотографической регистрацией называют спектрографом, с визуальной регистрацией — спектроскопом, стилоскопом или стилометром (в зависимости от назначения и способа измерения интенсивности линий). Приборы с фотоэлектрической регистрацией, имеющие одну щель, входят в состав так называемых одноканальных спектрофотометров, приборы, имеющие ряд выходных щелей, применяются в многоканальных спектральных установках — квантометрах.

Ход лучей в спектральном приборе показан на рис. VII-18. Каждая точка освещенного участка входной щели 2 посылает расходящийся пучок лучей на коллиматорный объектив 3.

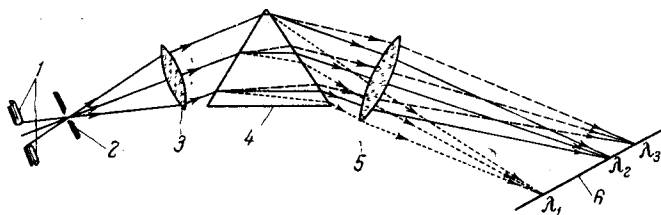


Рис. VII-18. Ход лучей в спектральном приборе:

1 — источник света; 2 — входная щель; 3 — коллиматорный объектив; 4 — призма (или решетка); 5 — фокусирующий (камерный) объектив; 6 — фокальная поверхность объектива 5.
($\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$)

Щель 2 расположена в плоскости, перпендикулярной оптической оси объектива 3 на расстоянии его главного фокуса, поэтому расходящиеся лучи от каждой точки щели, пройдя через объектив, становятся параллельными. Параллельные пучки лучей падают на преломляющую грань призмы 4 или на решетку. Проходя через призму или же отражаясь от решетки, эти пучки распадаются на множество параллельных пучков света различной длины волны.

Отклонение монохроматического пучка от пучка неразложенного света зависит от длины волны. Образуется как бы веер пучков, оси которых располагаются в одной плоскости с осью падающего пучка. Призма отклоняет короткие волны (λ_1) больше, чем длинные (λ_3). Решетка отклоняет больше длинные волны. Фокусирующий объектив 5 собирает лучи каждой длины волны в соответствующих местах своей фокальной поверхности 6, на которой получается ряд изображений освещенного участка входной щели 2 в виде узких прямоугольников, параллельных друг другу и самой щели. При достаточно узкой щели 2 характеристическое излучение атомов представлено рядом узких отдельных полосок, являющихся монохроматическими изображениями входной щели, т. е. спектральными линиями.

Если с фокальной поверхностью совмещена фотопластинка, то принципиально можно регистрировать сразу все линии широкой области спектра. Если же с фокальной поверхностью прибора совмещены экраны с выходными щелями, то одновременно можно регистрировать не более 30—40 заранее выбранных линий на более или менее ограниченном участке спектра. Допускается перемещение экранов по фокальной поверхности для вывода щелей на выбранные аналитические линии.

Узел диспергирующего элемента монохроматоров и спектрографов некоторых типов имеет механизм поворота призм или решеток вокруг оптической оси коллиматора, что позволяет последовательно выводить разные участки спектра на фокальную поверхность прибора. Спектроскопы, стилометры имеют либо аналогичный механизм, либо подвижный окуляр, который можно перемещать вдоль спектра.

Трехпризменный спектрограф ИСП-51, спектральный узел стилометра СТ-7 с тремя призмами и с окуляром-фотометром, спектральный узел фотоэлектрического стилометра ФЭС-1 с одной выходной щелью, однопризменный монохроматор УМ-2 построены по схеме, приведенной на рис. VII-18.

Некоторые из перечисленных выше элементов схемы могут отсутствовать. Если, например, применяется вогнутая фокусирующая дифракционная решетка, то отпадает надобность в объективах 1 и 2. В зависимости от конструкции отдельных оптических деталей изменяется также и расположение узлов I, II и III (рис. VII-19).

Приборы с зеркальным коллиматорным объективом (рис. VII-19, а). Коллиматорным объективом 2 в таких приборах служит алюминированное вогнутое зеркало. Пройдя через щель 1, свет падает на объектив 2, который направляет параллельный пучок на диспергирующую призму 4. Монохроматические пучки, выходящие из призмы, падают на камерный объектив 3, который фокусирует их на фокальной поверхности 5 прибора. По такой схеме построен широко используемый спектрограф ИСП-30.

Схема Черни—Тернера (рис. VII-19, б). По этой схеме построены обычно спектральные приборы современных атомно-абсорбционных анализаторов. Пройдя через щель 1, свет падает на зеркальный объектив 2 и отражается от него на плоскую решетку 4; диспергированные пучки света собираются на фокальной поверхности зеркального объектива 3.

Автоколлимационная схема. На рис. VII-19, в дана схема однопризменного автоколлимационного прибора. Поток света, проходящий через щель 1, направляется вспомогательной поворотной призмой 6 на объектив 2. По выходе из объектива свет проходит сквозь преломляющую призму 4 (с углом преломления $\alpha = 30^\circ$) и отражается от алюминированной грани, действующей как плоское зеркало. Отраженный свет снова проходит сквозь призму и объектив 2 в обратном направлении; при этом объектив 2 действует как фокусирующий (тогда как на пути света от щели к призме он выполнял роль камерного объектива). Монохроматические изображения щели получаются на фокальной поверхности объектива 5. Между призмой 4 и объективом 2 может быть установлена еще одна диспергирующая призма (обычно с углом $\alpha = 60^\circ$), сквозь которую свет также проходит дважды. Действие

призм автоколлимационного прибора равноценно действию удвоенного числа таких же призм в обычной схеме.

Призму можно заменить плоской дифракционной решеткой; тогда большей частью применяется зеркальный объектив 2 (см. рис. VII-19, з).

По автоколлимационной схеме построены, например, спектральная часть стилоскопической установки СЛ-11 и дифракционные приборы — спектрограф ДФС-8 с кварцевым объективом и ДФС-13 с зеркальным объективом.

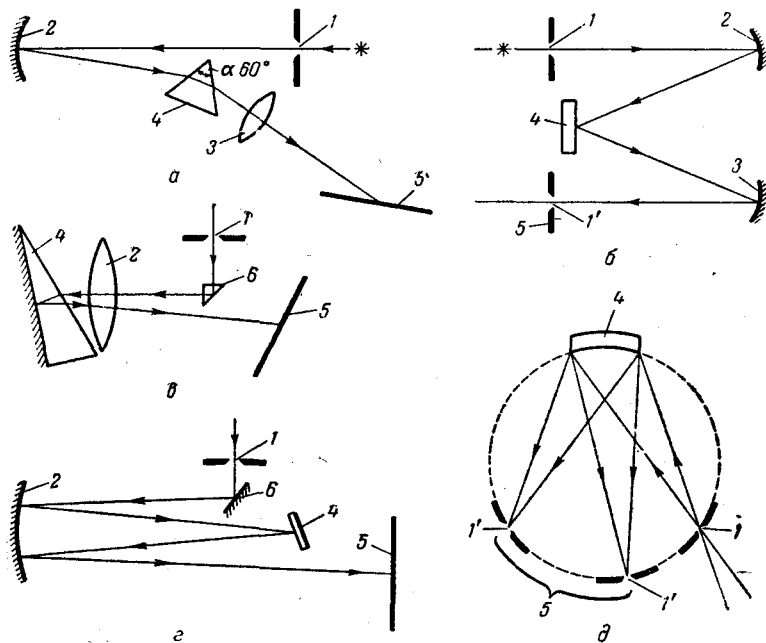


Рис. VII-19. Схемы приборов:

а — с одним зеркальным коллиматорным объективом; б — с двумя зеркальными объективами; в, г — автоколлимационные; 1 — входная щель; 1' — выходная щель; 2, 3 — объективы; 4 — призмы или решетка; 5 — фокальная поверхность; 6 — поворотная призма.

Приборы с вогнутой отражающей решеткой. На рис. VII-19, г приведена схема прибора, у которого нет ни фокусирующего, ни коллиматорного объективов. На решетку 4 падают расходящиеся пучки света из различных точек входной щели 1. Решетка не только разлагает излучение в спектр, но заменяет также и объектив, действуя как вогнутое зеркало и собирая на фокальной поверхности 5 монохроматические пучки лучей. Входная щель 1, решетка и пластинка или выходные щели 1' такого прибора расположены по окружности. Приведенная схема использована в спектральном приборе квантометра ДФС-10.

Характеристики спектральных приборов. Увеличение (β). Эта характеристика позволяет заранее вычислить число спектров, уместящихся на одной пластинке при выбранной высоте освещенного участка щели, и служит для предваритель-

ного планирования аналитической работы; в теории спектральных приборов она применяется для расчета других характеристик. Увеличение, если пренебречь тем, что фокальная поверхность в некоторых приборах образует угол с осью фокусирующего объектива, равно:

$$\beta = \frac{f_{\text{кам}}}{f_{\text{кол}}} = \frac{h}{h_{\text{щ}}}$$

где $f_{\text{кам}}$ и $f_{\text{кол}}$ — фокусные расстояния соответственно камерного и коллиматорного объективов;

$h_{\text{щ}}$ и h — соответственно высота освещенного участка щели и его изображения.

Отсюда:

$$h = h_{\text{щ}} \cdot \frac{f_{\text{кам}}}{f_{\text{кол}}}$$

Спектральный диапазон прибора (область спектра, регистрируемая прибором). У призмного прибора диапазон ограничен прозрачностью материала призм (материал других прозрачных деталей всегда подбирают соответственно материалу призм), особенностями конструкции прибора и областью чувствительности приемника света. Приборы для эмиссионного спектрального анализа большей частью имеют призмы и линзы из кварца или из особого оптического стекла, прозрачного для длин волн в интервале 360,0—1000,0 нм. Кварц прозрачен для лучей от инфракрасной области спектра до 185 нм (коротковолновые границы спектрального диапазона указаны для лучших сортов кварца и стекла). Таким образом, приборы со стеклянной оптикой позволяют выделять наиболее чувствительные линии (резонансные) лишь элементов с низкими энергиями возбуждения.

Призмами из особо прозрачных стекол можно выделять дополнительно небольшой участок ближней ультрафиолетовой области, расширив область аналитического применения прибора. Для этого приборы снабжаются сменными призмами из разных материалов. Фактически очень коротковолновое ультрафиолетовое излучение с длиной волны от 185 до 200 нм обычными призмными спектрографами не удастся зарегистрировать вследствие того, что оно поглощается молекулами кислорода окружающей атмосферы.

Приборы, у которых диапазон со стороны коротких волн ограничен 200 нм, не пригодны для регистрации резонансных линий трудновозбудимых элементов (газов, галогенов).

Спектральный диапазон прибора с дифракционной решеткой, если он построен по автоколлимационной схеме без поглощающих свет оптических деталей, ограничен лишь поглощением света воздухом и обычно равен 190—1000 нм. Это

наиболее универсальные приборы, позволяющие регистрировать аналитические линии большинства элементов.

Спектральный диапазон расширяют в сторону более коротких волн, удаляя из прибора воздух вакуумным насосом.

Для регистрации линий с длиной волны короче 200 нм применяют особые фотоэлектрические приемники света и значительно реже специальные фотопластинки.

Линейная дисперсия ($\epsilon_{\text{лин}}$). Эта величина измеряется отношением $\Delta L/\Delta\lambda$ (где ΔL — расстояние между двумя близкими линиями на фокальной поверхности прибора, мм, а $\Delta\lambda$ — разность длин волн, Å или нм). Дисперсия показывает, на каком расстоянии друг от друга находятся две спектральные линии, если их длины волн различаются на 1 Å или на 1 нм.

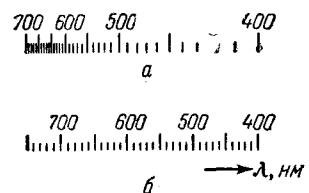


Рис. VII-20. Сопоставление спектров, образуемых призмой (а) и дифракционной решеткой (б).

Чаше пользуются величиной обратной дисперсии $1/\epsilon = \Delta\lambda/\Delta L$, показывающей, какой участок спектра в ангстремах помещается на 1 мм фокальной поверхности прибора.

Линейная дисперсия призмного прибора пропорциональна его угловой дисперсии и фокусному расстоянию фокусирующего объектива $f_{\text{кам}}$:

$$\epsilon_{\text{лин}} = \frac{\Delta L}{\Delta\lambda} = \epsilon_{\text{угл}} f_{\text{кам}}$$

Угловая дисперсия $\epsilon_{\text{угл}}$ измеряется величиной угла, на который расходятся монохроматические пучки света, если разность их длин волн равна 0,1 нм. Угловая дисперсия призмного прибора зависит от материала призм, угла падения света на их преломляющие грани, от величины преломляющего угла α , от длины волны света и увеличивается при увеличении числа призм. Угловая, а поэтому и линейная дисперсия призмного прибора уменьшаются с увеличением длины волны. При переходе от видимой к ультрафиолетовой области спектра увеличивается расстояние между линиями с данной разностью длин волн (рис. VII-20).

Дисперсия приборов с кварцевыми призмами в видимой области 400—700 нм и особенно в инфракрасной области значительно меньше, чем у приборов со стеклянными призмами.

Угловая дисперсия прибора с дифракционной решеткой тем больше, чем больше штрихов приходится на каждый миллиметр длины решетки. Изготавливают решетки с 600, 1200, 1800 и 2400 штрих/мм: их угловая дисперсия увеличивается в отношении 1:2:3:4. Ряд приборов снабжен сменными решетками, кото-

рые устанавливают в зависимости от области и сложности изучаемого спектра.

Обычные дифракционные решетки дают несколько спектров: спектры 1-го, 2-го и больших порядков, которые наблюдают под разными углами к падающему свету. Под наименьшим углом наблюдается спектр 1-го порядка. Угловая дисперсия увеличивается с увеличением порядка спектра. Спектры различных порядков частично перекрываются: длинноволновый конец спектра меньшего порядка накладывается на коротковолновый конец спектра следующего порядка. Перекрываются, например, участки спектров 1-го и 2-го порядков с длинами волн $\lambda_2 = (\lambda_1/2)$ (где λ_1 и λ_2 — длина волны в спектре 1-го и 2-го порядка соответственно). При помощи светофильтров, устанавливаемых перед входной щелью прибора или перед приемником света, устраняют мешающие спектры. Интенсивность спектров различных порядков неодинакова. У обычно применяемых решеток чем больше порядок спектра, тем меньше его интенсивность.

Угловая дисперсия решетки, в отличие от угловой дисперсии призмы, практически не зависит от длины волны (рис. VII-20, б), что делает приборы с решетками более удобными для спектрального анализа, так как, в частности, облегчается расшифровка спектров. Дисперсия и область спектра нескольких отечественных приборов приведены в табл. VII-1.

Таблица VII-1. Дисперсия некоторых отечественных спектрографов ($\epsilon_{\text{лин}}$)

Спектрографы	Фокусное расстояние, мм		Обратная линейная дисперсия, Å/мм			
	коллиматор	камера	области спектра, Å			
			2000	4000	6000	10 000
ИСП-30	600	850	3.9	31.5	110	—
ИСП-51 (три сменные камеры и сменный коллиматор)	300	120	—	42	196	770
	300	270	—	19	87	342
	600	800	—	6.3	30	115
ДФС-8	2650 (решетка 1200 штрих/мм)		Спектр первого порядка 6—6,5			
ДФС-13	4000 (решетка 1200 штрих/мм)		Спектр первого порядка 4—4,5			

Разрешающая способность (R). На рис. VII-21 показан участок спектра железа, который был сфотографирован при помощи трех разных спектрографов. Как видно, линейная дисперсия этих приборов одинакова. Несмотря на это в спектре a близкие линии видны раздельно, т. е. прибор их «разрешает», а в спектрах b и $в$ они сливаются или почти сливаются в одну широкую линию. Разрешающая способность прибора a больше разрешающей способности спектрографов b и $в$.

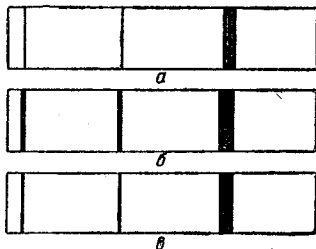


Рис. VII-21. Участок спектра железа, сфотографированный спектрографами с разной разрешающей способностью.

Разрешающую способность R спектрального прибора измеряют величиной $\lambda/\Delta\lambda$, где $\Delta\lambda$ — разность длин волн двух соседних линий λ_1 и λ_2 , которые прибор еще разделяет при самых узких щелях; λ — средняя длина волны, равная

$$\lambda = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}$$

Практическая разрешающая способность призмного прибора тем больше, чем больше диаметр объективов (или площадь преломляющих поверхностей призм) и чем больше угловая дисперсия, и зависит от качества изготовления оптических деталей. Разрешающая способность приборов с дифракционными решетками тем больше, чем больше общее число штрихов и чем выше порядок спектра.

При фотоэлектрической регистрации разрешающая способность прибора ограничена необходимостью совмещать экраны с выходными щелями с фокальной поверхностью. При фотографической регистрации на разрешающую способность влияет размер зерен фотоэмульсии. Применение крупнозернистых фотоэмульсий, которые более чувствительны, ухудшает разрешающую способность прибора. Оценка разрешающей способности нужна для выбора прибора и при расшифровке спектров.

Разрешающая способность призмного прибора уменьшается по мере увеличения длины волны, а дифракционного прибора — не зависит от длины волны.

Светосила (I). Эта характеристика служит для сравнительной оценки эффективности использования прибором света от изучаемого источника. Чем больше светосила, тем больше (при прочих равных условиях) освещенность фотопластины или же световой поток, который поступает на фотоэлектрические приемники света от аналитических линий.

Светосила спектрографа $I_{\text{сп}}$ измеряется величиной $(d/f)^2$, где d — диаметр фокусирующего камерного объектива (или другой

оптической детали, ограничивающей сечение пучка, выходящего из этого объектива); f — фокусное расстояние объектива; d/f — относительное отверстие объектива.

Светосила спектрографа пропорциональна квадрату относительного отверстия камерного объектива.

Почернение фотопластины тем больше, чем больше освещенность. Поэтому чем больше светосила прибора, тем больше почернение линии с данным источником света при равных условиях освещения щели и регистрации спектра. Однако почернение, которое дает непрерывный спектр (фон), увеличивается еще и по мере расширения щели, так как при этом увеличивается интервал длин волн, который одновременно создает почернение. Для того чтобы уменьшить помехи от фона, маскирующего слабую линию, следует работать с достаточно узкими щелями и пользоваться прибором, у которого при той же $I_{\text{сп}}$ угловая дисперсия больше. С увеличением угловой дисперсии уменьшается неразрешаемый участок непрерывного спектра $\Delta\lambda$, от которого свет поступает на то место пластинки, где находится исследуемая спектральная линия*.

Светосила прибора с фотоэлектрической регистрацией спектра $I_{\text{фэ}}$ равна:

$$I_{\text{фэ}} = h \left(\frac{d_{\text{кол}}}{f_{\text{кол}}} \right)^2 \epsilon_{\text{угл}}$$

где h — высота рабочей части щели; $d_{\text{кол}}$ и $f_{\text{кол}}$ — соответственно диаметр и фокусное расстояние коллиматорного объектива; $\epsilon_{\text{угл}}$ — угловая дисперсия.

Светосила фотоэлектрического прибора пропорциональна квадрату относительного отверстия коллиматорного объектива, высоте входной щели и угловой дисперсии.

Электрический ток, создаваемый ФЭ и ФЭУ, пропорционален световому потоку, падающему на их фотокатоды. Поэтому чем больше светосила прибора, тем больше фототок от аналитической линии при равных условиях освещения прибора и регистрации спектра.

По мере увеличения угловой дисперсии $\epsilon_{\text{угл}}$ можно пропорционально ей расширять входную щель, так как разрешение соседних линий при этом не ухудшается. Поэтому чем больше $\epsilon_{\text{угл}}$, тем больше, при прочих равных условиях, световой поток и фототок от аналитической линии. Одновременно с увеличением угловой дисперсии уменьшается участок непрерывного спектра $\Delta\lambda$, проходящий через выходную щель, и меньший

* Следует иметь в виду, что ширина щели должна быть больше 0,01–0,004 мм, так как при меньших ее значениях уменьшается также и почернение от линии.

фототок дает фон. Таким образом, увеличение светосилы за счет угловой дисперсии позволяет лучше отделить слабую линию от мешающего фона.

При всех способах регистрации увеличение измеряемого сигнала вследствие расширения щели приводит к увеличению

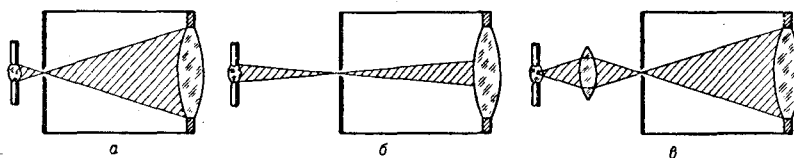


Рис. VII-22. Заполнение коллиматора светом:

а — полное; б — частичное; в — полное с применением осветительной линзы.

помех от фона, а значит, к потере чувствительности и точности анализа.

По светосиле можно сравнивать приборы, построенные по одной схеме из оптических деталей, изготовленных из одних и тех же материалов. В противном случае необходимо вводить поправки, учитывающие прозрачность оптики, потери света на отражение и т. п.

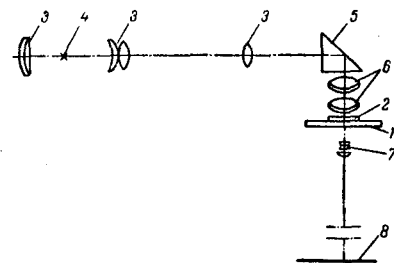


Рис. VII-23. Оптическая схема спектропроектора ПС-18:

1 — горизонтальный столик; 2 — фотографическая пластинка; 3, 6, 7 — объективы; 4 — лампа накаливания; 5 — поворотная призма; 8 — экран.

дует поместить между нею и источником так называемые осветительные линзы (объективы) (рис. VII-22, в).

Спектропроектор. Спектропроектор дает на своем экране увеличенное изображение спектрограмм. Схема прибора ПС-18 показана на рис. VII-23. На горизонтальный столик 1 помещают исследуемую фотографическую пластинку 2; объективы 3 и поворотная призма 5 направляют на нее поток света от лампы накаливания 4. Увеличенное изображение освещенного участка проецируется на экран 7 объективом 6. Для рассматривания разных участков пластинки столик можно перемещать в

горизонтальной плоскости в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Так называемые двойные спектропроекторы с двумя проецирующими системами позволяют одновременно проецировать рядом один под другим спектры, сфотографированные на двух разных пластинках, и таким способом сравнивать их.

Микрофотометр. Почернение экспонированного участка фотопластинки оценивают по поглощению света. Почернением линии называют величину $S = \lg i_0/i$ (где i — световой поток, прошедший через участок исследуемой линии, i_0 — поток, прошедший через такой же по площади неэкспонированный участок пластинки рядом с линией).

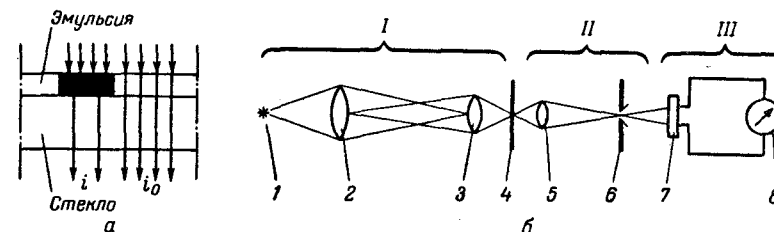


Рис. VII-24. Принципиальная оптическая схема микрофотометра:

а — схема измерения почернения; б — схема фотометра: I — осветительная система; II — проецирующая система; III — приемник света и измерительная схема; 1 — лампа накаливания; 2, 3, 5 — объективы; 4 — фотопластинка; 6 — экран с щелью; 7 — фотоэлемент; 8 — гальванометр.

Схема микрофотометра приведена на рис. VII-24. Осветительная система I посылает на фотопластинку 4 поток света от постоянного источника — лампы накаливания 1. Освещенный участок пластинки отображается проецирующей системой II на экран 6, в котором имеется узкая раздвижная щель. За щелью помещен селеновый фотоэлемент 7, соединенный с зеркальным гальванометром 8. Передвигая пластинку в плоскости, перпендикулярной оптической оси осветителя, совмещают со щелью изображение исследуемых участков пластинки. Щель должна быть несколько более узкой и короткой, чем изображение спектральной линии на экране 6. Показания (n) гальванометра 8, отсчитываемые по его шкале, пропорциональны световым потокам, проходящим через щель. Поэтому, если через линию прошел поток i , а через соседний с ней участок — поток i_0 , то ее почернение (S) равно $\lg n_0/n$ (где $n_0 = ki_0$, а $n = ki$).

Приемники света и их характеристики. Все применяющиеся в спектральном анализе приемники света селективны — их способность воспринимать излучение зависит от длины волны. Поэтому они характеризуются спектральной чувствительностью. Фотоэмульсии, фотоэлементы (ФЭ) и фотоэлектронные

умножители (ФЭУ) характеризуются еще и интегральной чувствительностью, которая измеряется по восприятию ими не разложенного в спектр излучения (как правило, в области видимых длин волн).

Реакция приемников света на излучение пропорциональна его интенсивности только в относительно небольшом диапазоне изменения.

Глаз наблюдателя непосредственно реагирует на яркость B источника света, фотографическая эмульсия — на освещенность E , которую создает источник света на ее поверхности, а фотоэлектрические приемники — на световой поток Φ , падающий на фотокатод. Все три величины — B , E и Φ пропорциональны интенсивности источника на данном участке спектра.

Глаз человека как приемник света. Максимум спектральной чувствительности глаза приходится на длину волны 550 нм, т. е. на желто-зеленую область спектра; по обе стороны от него чувствительность резко падает. Она возрастает, когда наблюдатель находится в темноте; порог чувствительности в этих условиях измеряется десятками квантов в 1 с.

Глаз способен оценивать соотношение интенсивностей лишь на весьма близких длинах волн и в ограниченном диапазоне изменения яркости источника света, т. е. когда интенсивности света значительно больше порога чувствительности, но он еще не оказывает слепящего действия. Даже и в этих случаях констатируется (весьма точно) только равенство интенсивностей, но соотношение интенсивностей определяется грубо.

Для точных визуальных измерений служат фотометры, которые входят в состав таких приборов, как стилометры.

Все визуальные методы измерения интенсивности невооруженным глазом основаны на констатации равенства или неравенства интенсивности близких по длине волны линий.

Фотометры измеряют соотношение интенсивностей близких линий путем их уравнивания при помощи калиброванных светофильтров.

В области спектральной чувствительности глаза небольшое число элементов имеет резонансные линии, поэтому визуальные методы анализа позволяют определять, как правило, лишь основные компоненты веществ и большие концентрации примесей.

Фотографическая эмульсия. Спектральная чувствительность так называемых несенсибилизированных фотоэмульсий всех сортов имеет максимум в области 400 нм и простирается в обе стороны до 220 нм и 490 нм. Для регистрации спектра за пределами этого интервала служат специальные сенсибилизированные пластинки; например, для видимой области — «ортохроматические», сенсибилизированные к желтому цвету, и «панхроматические» — для регистрации красной области спектра, «инфра» — для инфракрасной области спектра (от 700 до 860 нм), пластинки «спектральные» тип III, сенсибилизированные к области 200—220 нм, и ряд других сортов пластинок.

Чувствительность (интегральную) эмульсий принято в СССР измерять величиной $H_{0,2}$, которая соответствует количеству ос-

вещения Et (см. дальше), создающему почернение, превышающее вуаль на 0,2 единицы, при освещении не разложенным в спектр излучением источника в видимой области.

Характеристическая кривая фотографической эмульсии (рис. VII-25). Для построения кривой по оси ординат отложены значения почернений S_{λ} , по оси абсцисс — значения логарифма количества освещения H_{λ} , которое равно произведению $E_{\lambda} t^p$ (где E_{λ} — освещенность фотопластинки; t — время освещения; p — показатель Шварцшильда, зависящий от условий освещения). Положение кривой на координатной плоскости зависит от длины волны света, действующего на пластинку.

При постоянном времени экспозиции t характеристическая кривая выражает зависимость почернения только от освещенности E_{λ} , а следовательно, только от пропорциональной ей интенсивности излучения данной длины волны I , действующей на светочувствительный слой пластинки. Большей частью $p = 1$, и так как

$$E = aI \quad (\text{VII-20})$$

где a — коэффициент пропорциональности то

$$\lg H = \lg Et = \lg E + \lg t = \lg aI + \lg t = \lg I + A \quad (\text{VII-21})$$

где A — постоянная, не зависящая от I .

Начиная с некоторого значения H_j (определяющего порог чувствительности пластинки для данной длины волны), почернение возрастает линейно по мере увеличения $\lg E$. Затем при достаточно больших значениях E зависимость почернения от количества освещения становится менее выраженной. Линейный участок кривой (BC) называют областью *нормальных почернений*, участок AB — областью *недодержек*, а CD — областью *передержек*.

В области нормальных почернений при $p = 1$:

$$S = \lg a (Et) - H_j = \gamma \lg (Et) - H_j \quad (\text{VII-22})$$

Величину H_j , соответствующую точке пересечения продолжения участка BC с осью $\lg H$, называют *инерцией пластинки*.

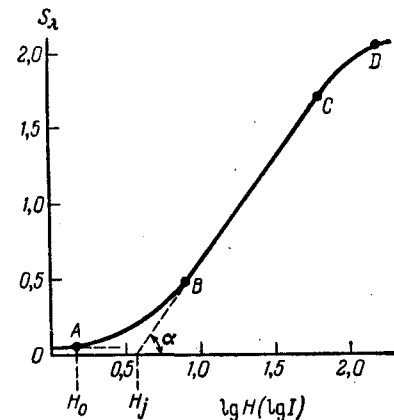


Рис. VII-25. Характеристическая кривая фотографической эмульсии: AB — область недодержек; BC — область нормальных почернений; CD — область передержек.

Почернение при H_0 называют *вуалью*; она является помехой при измерениях.

Тангенс угла наклона ($\operatorname{tg} \alpha = \gamma$) прямолинейного участка BC к оси $\lg H$ называют *фактором контрастности пластинки*; практически оказывается, что чем больше γ , тем менее чувствительна пластинка. Фактор контрастности отечественных фотопластинок принимает значение от нескольких десятых до 2—3 единиц в зависимости от сорта эмульсии.

Желательно, чтобы почернения аналитических линий соответствовали области нормальных почернений, так как при этом

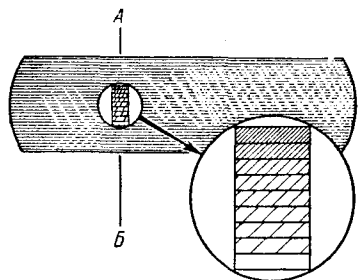


Рис. VII-26. Девятиступенчатый ослабитель (AB — положение щели).

точность измерения интенсивности по почернению наибольшая. Чувствительность и фактор контрастности зависят от длины волны. Эти характеристики несколько изменяются в пределах одной и той же пластинки; неоднородность пластинок приводит к определенным ошибкам измерения интенсивности по почернению.

Для того чтобы построить характеристическую кривую пластинки, в аналитической практике, как правило, пользуются *ступенчатым ослабителем* (рис. VII-26). Ступенчатый

ослабитель представляет собой стеклянную или кварцевую пластинку (в зависимости от регистрируемой области спектра), на которую нанесены слои платины неодинаковой толщины в виде узких полосок, параллельных друг другу. Каждая из них частично поглощает свет и тем больше, чем толще слой платины. Ступеньки характеризуются прозрачностью α_i , которая равна выраженному в процентах отношению интенсивности прошедшего через них света I_i к интенсивности падающего света I_0 :

$$\alpha_i = \frac{I_i}{I_0} \cdot 100\%$$

Ступенчатый ослабитель устанавливают вплотную к щели спектрографа. Линии исследуемой области спектра разбиваются ослабителем на ряд участков — «ступенек», которые глаз при непосредственном наблюдении различает по яркости, а на спектрограмме — по почернениям. Наиболее темный на рисунке верхний участок соответствует наиболее прозрачной ступени ослабителя, без слоя платины.

Действие ослабителя равноценно одновременному применению для освещения различных участков щели нескольких источников света с известными и постоянными соотношениями интен-

сивностей. Если ослабитель равномерно освещается источником интенсивности I , то интенсивность света, прошедшего через каждую из его ступенек, равна: $I_1 = I\alpha_1$, $I_2 = I\alpha_2$, $I_3 = I\alpha_3$ (рис. VII-23) и т. д., где α_1 , α_2 , α_3 — соответственно пропускаемости 1-й, 2-й, 3-й и так далее ступенек.

Время экспозиции для всех ступенек одно и то же, поэтому H изменяется только за счет изменения I [см. уравнение (VII-21)].

Для построения характеристической кривой по оси ординат откладывают значение почернения каждой ступеньки линии спектра, а по оси абсцисс — соответствующие значения $\lg \alpha_i$. Из уравнений (VII-21) и (VII-23) следует, что разность логарифмов пропускаемостей двух ступенек равна разности логарифмов интенсивностей

$$\lg E_k - \lg E_l = \lg I_k - \lg I_l = \lg \alpha_k - \lg \alpha_l \quad (\text{VII-24})$$

а отношение интенсивностей равно α_k/α_l .

Для того чтобы измерять интенсивность таким способом, следует до установки ослабителя в прибор выбрать условия освещения щели, обеспечивающие равномерное почернение линии на всей ее рабочей высоте, перекрываемой ослабителем.

Для построения характеристической кривой пользуются также несколькими близкими линиями одного и того же спектра, например линиями дугового спектра железа, если заранее достаточно точно были определены отношения их интенсивностей и экспериментально доказана независимость соотношения интенсивностей от условий возбуждения.

Фотоэлементы (ФЭ) и фотоумножители (ФЭУ). Спектральная чувствительность этих приемников света имеет один или несколько максимумов в нешироком интервале длин волн, за пределами которого она более или менее резко падает в зависимости от материала фотокатода и от спектральной прозрачности входного окошка. Например, для регистрации ультрафиолетовой и видимой областей спектра служат приемники с сурьмяно-цезиевыми фотокатодами и соответственно кварцевыми, увиолевыми или же стеклянными окошками; для регистрации линий ближней инфракрасной области спектра применяются фотоэлементы или фотоумножители со стеклянными окошками и кислородно-цезиевыми фотокатодами.

Фотоэлектрические приемники света позволяют регистрировать более широкую область спектра, чем обычные фотоэмульсии, — от 190 до 1000 нм, т. е. измерять интенсивности наиболее чувствительных — резонансных линий большинства элементов, в том числе трудновозбудимых P, S, C и легковозбудимых Cs, Rb. *Интегральная чувствительность* характеризуется фототоком в амперах, который может вызывать световой поток в 1 люмен от

источника с непрерывным спектром. Интегральная чувствительность ФЭУ обычно равна 10—1000 А/лм в зависимости от приложенного напряжения в пределах 600—2000 В. Практически световые потоки от аналитических линий в эмиссионном анализе составляют 10^{-6} — 10^{-7} лм. Поэтому в цепи ФЭУ протекают токи порядка 10^{-6} — 10^{-4} А. Такие токи можно измерять без усиления или же при относительно небольшом усилении. Интегральная чувствительность ФЭ существенно меньше: 100 мкА/лм, и фототоки приходится усиливать в десятки тысяч раз при помощи электронных усилителей.

В электрической цепи неосвещенных ФЭ и ФЭУ протекает весьма слабый так называемый темновой ток, который создает паразитный сигнал — фон, определяющий порог чувствительности этих приемников света. Исследуемые спектральные линии должны вызывать фототоки в несколько раз больше темнового тока, для того чтобы их можно было надежно регистрировать.

Рис. VII-27. Схема зарядки накопительного конденсатора:

1 — конденсатор; 2 — источник постоянного напряжения; 3 — сопротивление; 4 — фотоэлектрический приемник света.

При помощи ФЭУ и ФЭ измеряют «мгновенные» интенсивности или же усредненные за некоторое время интенсивности спектральных линий в зависимости от измерительной схемы, в которую они включены.

«Мгновенные» значения интенсивности оцениваются по значению фототока, протекающего по нагрузочному сопротивлению, или же по напряжению, создаваемому на этом сопротивлении.

Усредненное значение интенсивности измеряется по напряжению на так называемом накопительном конденсаторе, который заряжается в течение достаточно длительного времени — десятки секунд (рис. VII-27). Измерение усредненной интенсивности позволяет увеличить точность и чувствительность анализа. Для этого одна из обкладок накопительного конденсатора 1 непосредственно соединена с источником постоянного напряжения 2, другую обкладку подсоединяют к нему через постоянное зарядное сопротивление 3 и через ФЭ (или ФЭУ) 4. Сопротивление этих приемников света зависит от величины падающего на катод светового потока.

Если катод не освещен, то практически сопротивление приемника света 4 бесконечно велико, конденсатор отключен от источника 2, поэтому напряжение на его обкладках равно нулю. Если же фотокатод освещен, то сопротивление ФЭ и ФЭУ уменьшается, цепь зарядки конденсатора замыкается и он заряжается фототоком; тогда напряжение V_k на нем возрастает моно-

тонно, в течение всего времени освещения фотокатода — времени экспозиции T . После окончания экспозиции конденсатор подключается к электронной схеме, измеряющей V_k или заряд конденсатора.

Напряжение на конденсаторе V_k к концу экспозиции равно

$$V_k = \frac{\int_0^T i(t) dt}{c}$$

где $i(t)$ — фототок, изменяющийся во времени в соответствии с изменением интенсивности $I(t)$;
 c — емкость конденсатора.

Так как эти две величины пропорциональны друг другу

$$i(t) = \kappa_0 I(t)$$

то

$$V_k = \frac{\kappa_0 \int_0^T I(t) dt}{c} = \frac{\kappa_0 I T}{c}$$

Среднее за время экспозиции T значение напряжения V_k равно

$$V_k = \frac{V_k}{T} = \kappa_0 \frac{I}{c} = \kappa I$$

Поэтому если T постоянно, то $V_k = \kappa I$, т. е. суммарное (накопленное) напряжение на конденсаторе пропорционально средней интенсивности.

§ 3. ПРАКТИКА ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА

Расшифровка спектров

Обычно для расшифровки спектры фотографируют, даже если предполагается в дальнейшем при анализе воспользоваться приборами с визуальной или фотоэлектрической регистрацией.

Расшифровка незнакомого спектра трудна и кропотлива потому, что разрешающая способность спектральных приборов ограничена и возможны «наложения» друг на друга линий спектров различных элементов. Для того чтобы исключить ошибки отождествления, приходится проверять, имеются ли «наложения» в исследуемом спектре. При расшифровке пользуются таблицами спектральных линий и атласами.

Таблицы спектральных линий содержат перечень линий спектров элементов с указанием их длин волн и интенсивностей в условных единицах.

2) на планшете нет линий, совпадающих с линией исследуемого спектра; 3) известна длина волны линии (например, аналитической линии, по которой желательно в дальнейшем определять концентрацию заданного элемента в пробе) — нужно найти ее положение в исследуемом спектре.

1. В случае совпадения неизвестной линии λ_x исследуемого спектра с линией, указанной на планшете, следует проверить, действительно ли она относится к спектру элемента, указанного

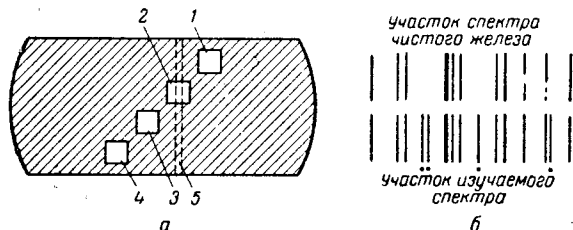


Рис. VII-29. Схематическое изображение двух спектров, сфотографированных рядом с применением диафрагмы Гартмана:

а — диафрагма Гартмана; б — спектры; 1—4 — окошки; 5 — щель (точками на нижнем спектре помечены линии легирующих элементов в стали).

в атласе, или же это линия другого элемента, которая «совпадает» с линией исследуемого элемента при разрешающей способности данного спектрографа. Если неизвестная линия принадлежит указанному элементу, то должны наблюдаться также и более интенсивные его линии в изучаемом спектре. Поэтому в первую очередь проверяют эти контрольные линии, длину волны и интенсивность которых выписывают из таблиц. Если линии таких длин волн обнаружены (способ нахождения известных линий см. дальше) и при этом соотношение интенсивности всех рассматриваемых линий, включая неизвестную линию λ_x , совпадают с табличными данными, то она отождествлена и относится к элементу, указанному на планшете. Если же контрольные линии не обнаружены или же соотношение интенсивностей найденных линий отличается от табличных данных, то делается аналогичная проверка по всем элементам, дающим линии, совпадающие с линией λ_x . Для составления перечня этих элементов оценивают разрешающую способность прибора в исследуемой области спектра по разности длин волн двух почти перекрывающихся линий в спектре железа, соседних с исследуемыми линиями. Их длину волны грубо оценивают по шкале планшета, а затем уточняют по таблицам. Пусть разность длин волн таких контрольных линий $\Delta\lambda$ равна 0,4 Å (0,04 нм); это означает, что могли бы совпасть только линии с длинами волн в интервале $\lambda_x \pm 0,2$ Å (0,02 нм). Из таблиц выписывают все линии длин волн этого ин-

тервала с символами соответствующих элементов, затем исключают те элементы, которых заведомо нет в исследуемой пробе, а также элементы, линии которых не возбуждаются в выбранном источнике света. Оставшиеся линии отождествляют при помощи соответствующих контрольных линий спектров элементов, предположительно присутствующих в пробе. Может оказаться в результате всех проверок, что исследуемая линия в действительности представляет собой несколько не разрешаемых прибором линий разных элементов.

2. Если на планшете нет линий исследуемого спектра, то сначала при помощи атласа спектра железа следует определить длину ее волны, а затем условно установить принадлежность линии к спектру того или иного элемента по таблицам, а после этого сделать все необходимые проверки, как и в первом случае. Для определения длины волны линии спектра, сфотографированного призмным спектрографом, выбирают две близкие к ней линии спектра железа, по обе стороны от нее (рис. VII-30). Определяют по атласу длины волн этих линий λ_1 и λ_2 и уточняют их по таблицам, затем измеряют расстояние a между ними в миллиметрах (на экране спектропроектора) и расстояние от исследуемой линии до одной из выбранных опорных линий железа — b_1 или b_2 .

Так как дисперсию можно считать постоянной при небольшом изменении длины волны, то

$$\frac{a}{b_2} = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_x} = \frac{\Delta\lambda_{2,1}}{\Delta\lambda_{2,x}}$$

или

$$\frac{a}{b_1} = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_x} = \frac{\Delta\lambda_{2,1}}{\Delta\lambda_{1,x}}$$

отсюда искомая длина волны равна

$$\lambda_x = \lambda_2 - \frac{b_2}{a} (\lambda_2 - \lambda_1) = \lambda_2 - \frac{b_2}{a} \Delta\lambda_{2,1}$$

или

$$\lambda_x = \lambda_1 + \frac{b_1}{a} (\lambda_2 - \lambda_1) = \lambda_1 + \frac{b_1}{a} \Delta\lambda_{2,1}$$

Дисперсия дифракционных приборов практически не зависит от длины волны, поэтому для расшифровки можно выбирать опорные линии не очень близкие к исследуемой.

3. Для отождествления линий заданных элементов прежде

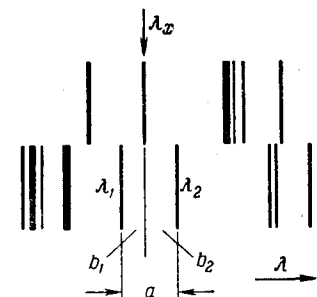


Рис. VII-30. Расшифровка спектра.

всего записывают длины волн линий из таблиц или из методик анализа соответствующих материалов. Когда известно, что нужные линии помечены на планшете, их находят в спектре путем совмещения его изображения с планшетом, как описано выше (см. п. 1). Для отождествления линии необходим анализ «наложений». В рассматриваемом случае отождествление на втором этапе не отличается от описанного в п. 1.

Если исследуемых линий в атласе нет, приходится рассчитывать их положение в спектре, т. е. решать задачу, обратную описанной выше (см. п. 2). Выбирают в спектре сравнения (спектре железа) две близкие линии λ_1 и λ_2 , между которыми должна находиться искомая линия, измеряют расстояние между ними a и затем определяют расстояние b линии λ_x от одной из опорных линий λ_1 или λ_2 :

$$b_1 = \frac{\Delta\lambda_{1,x}}{\Delta\lambda_{1,2}} a$$

или

$$b_2 = \frac{\Delta\lambda_{2,x}}{\Delta\lambda_{2,1}} a$$

Если в спектре пробы обнаружена линия, положение которой удовлетворяет пропорции, то необходимо проверить, действительно ли она принадлежит к спектру искомого элемента, т. е. отождествить ее, исследуя возможные «наложения», так же как и в предыдущих случаях. Для проверки фотографируют рядом с исследуемым спектром спектры спектрально чистых элементов, пользуясь диафрагмой Гартмана и соблюдая одинаковые условия опыта: интенсивность источника света, время экспозиции, ширина щели и т. п.

Измерение интенсивности линий (фотометрирование)

Интенсивность аналитической линии определяется с некоторой погрешностью, которая зависит от точности измерения почернения фотографической эмульсии, фотоэлектрического тока или яркости, соответственно, при фотографической, фотоэлектрической и визуальной регистрации спектра. От погрешности измерения интенсивности зависит и погрешность анализа.

Однако сколь бы точно не измерялись указанные величины, всегда остаются ошибки анализа, связанные с большей или меньшей нестабильностью условий испарения, атомизации и возбуждения в источниках света, что вызывает соответствующие случайные изменения интенсивности аналитической линии при данной концентрации элемента в пробе. Для уменьшения такого рода погрешностей принято измерять отношение интенсивности аналитической линии определяемого элемента I_x к интенсивности другой спектральной линии $I_{ст}$. Эту вторую линию называют

линией сравнения, а полученное отношение $I_{отн} = (I_x/I_{ст})$ — относительной интенсивностью аналитической линии. Чаще всего выбирают линию основного компонента пробы либо линию специально вводимого в пробу элемента, называемых *внутренними стандартами*; линия сравнения называется *внутренним стандартом интенсивности*.

Линию сравнения выбирают так, чтобы относительная интенсивность не зависела от условий возбуждения и испарения. Линии, отвечающие этому требованию, называют *гомологичными*; они должны удовлетворять следующим условиям: иметь как можно более близкие энергии возбуждения, принадлежать атомам или ионам одинаковой кратности, относиться к спектрам элементов, имеющих близкие энергии ионизации, температуры плавления и кипения, а также близкие химические свойства.

Для точных измерений относительной интенсивности обе линии должны различаться по интенсивности не более чем в десять раз. При фотографической и визуальной регистрации особенно важно, чтобы длины волн сравниваемых линий различались не более чем на 100 Å. Если внутренний стандарт выбран правильно, то относительная интенсивность не зависит также и от времени экспозиции, способа освещения щели и других условий регистрации. В отдельных случаях в качестве внутреннего стандарта подходит фон около линии.

Вопрос о том, следует ли измерять относительную интенсивность или же можно ограничиться измерением абсолютной интенсивности, решается в зависимости от требуемой точности определения того или иного элемента в том или ином материале. Выбор способа измерения абсолютной и относительной интенсивностей также зависит от требований к точности анализа.

Измерения с малой точностью. Приводимые ниже два приема измерения используются в полуколичественном анализе, в котором допускается относительная ошибка определения порядка нескольких десятков процентов. Они основаны на визуальном сопоставлении интенсивности аналитической линии с рядом различных стандартов интенсивности — внешних или внутренних. В первом случае измеряется непосредственно так называемая «абсолютная» интенсивность, во втором — относительная интенсивность. Измерения требуют стандартизации условий регистрации и возбуждения. Внешними стандартами могут быть участки сплошного постороннего спектра, сфотографированные через ступенчатый ослабитель.

Сравнение исследуемой линии с несколькими линиями — стандартами интенсивности. Если для сравнения выбирают четыре линии — стандарты с интенсивностями $I_1 < I_2 < I_3 < I_4$, тогда в зависимости от интенсивности аналитической линии I_x можно получить для нее следующие оценки:

$I_x < I_1$; $I_x = I_1$; $I_1 < I_x < I_2$; $I_x = I_2$; $I_2 < I_x < I_3$; $I_x = I_3$ и т. д. Если воспользоваться лишь двумя стандартами I_2 и I_4 , то получаются только четыре оценки: $I_x < I_2$; $I_2 > I_x < I_4$; $I_x < I_4$; $I_x > I_4$, и при этом точность измерения будет меньше.

До тех пор пока случайные изменения интенсивности, связанные с нестабильностью источника света, не превысят эти интервалы, оценка интенсивности линии тем точнее, чем разнообразнее набор стандартов и чем ближе они по интенсивности друг к другу и к исследуемой линии.

При фотографической регистрации сравнивают почернения линий; если $S_1 \leq S_x < S_2$, то $I_1 \leq I_x < I_2$.

Этим приемом пользуются, в частности, при расшифровке спектра.

«Гашение» спектральной линии при помощи оптического фильтра. Ступенчатым ослабителем уменьшают интенсивность исследуемой спектральной линии до порогового значения, характеризующего чувствительность глаза или фотографической пластинки. Если интенсивность какой-либо ступеньки меньше пороговой, то ее в спектре не видно.

При прочих равных условиях по мере уменьшения интенсивности спектральной линии число ее видимых ступенек также уменьшается. Условно можно принять, что если отчетливо видна одна ступенька и намечается вторая, то интенсивность равна одному баллу; если видны две ступеньки и намечается третья, то интенсивность равна трем баллам и т. д. Очевидно, что точность фотометрирования при постоянстве всех других условий работы зависит от числа разных ступенек ослабителя и от соотношения их пропускаемости.

Точные измерения интенсивности. Для точных количественных анализов пользуются измерительными приборами, позволяющими снизить ошибку определения интенсивности до значений, не превышающих 3%.

Визуальные фотометры. Этими приборами измеряют интенсивность исследуемой линии по сравнению с интенсивностью внутреннего стандарта или же по сравнению с интенсивностью участка спектра вспомогательного стандартного источника света. Во втором случае стандартным и исследуемым источником освещают разные по высоте участки щели спектрального прибора, чтобы сравниваемые спектры находились один под другим.

Применяются фотометры с оптическими фильтрами (ослабителями) в виде узких тонких пластинок, прозрачность которых плавно уменьшается по их длине, либо фотометры с поляризационными устройствами.

Если фотометр снабжен двумя фильтрами, то один из них вводят в пучок света с линией сравнения, а другой — в пучок с исследуемой линией. Когда имеется один фильтр, то его вводят

в пучок света более интенсивной линии. Вводя различные участки фильтров в пучки света сравниваемых линий, уравнивают их интенсивности.

По показаниям шкал, связанных с фильтрами, вычисляют измеряемое отношение интенсивностей. Если отсчет, например, соответствует трехкратному ослаблению исследуемой линии и двукратному ослаблению стандарта, то соотношение их интенсивностей $I_x/I_{ст}$ равно $3/2$: $I_x = 3/2 I_{ст}$, т. е. искомая интенсивность в условных единицах равна $I_x = 3/2$.

Фотографическая фотометрия. Интенсивность может быть измерена по характеристической кривой пластинки или же методом фотометрического интерполирования без построения кривой. При работе с характеристической кривой измеряют почернение точным прибором — микрофотометром и оценивают непосредственно «абсолютную» интенсивность линии. Переход к интенсивности по характеристической кривой должен быть сделан с минимальной погрешностью, иначе теряется преимущество, которое дает точное измерение почернения микрофотометром. Поэтому необходимо строго следить за воспроизведением всех условий регистрации и условий возбуждения спектров. Фотографировать стандартные и измеряемые спектры следует на одну пластинку и пользоваться однотипным источником возбуждения спектра с одинаковой частотой следования световых импульсов, так как от этого зависят характеристики фотопластинки. Построив характеристическую кривую пластинки при помощи спектров — стандартов и найдя значение почернения по характеристической кривой, определяют $\lg I$ аналитической линии и вычисляют искомую величину I (интенсивность определяемой линии измеряют в этом случае по отношению к интенсивностям линий, использованным для построения характеристической кривой).

Относительная интенсивность аналитической линии $I_{отн} = I_x/I_{ст}$ при нормальных почернениях, вычисляемая по формулам (VII-20) и (VII-22), равна:

$$S_x - S_{ст} = \Delta S_{x, ст} = \gamma [\lg I_x - \lg I_{ст}] = \gamma \lg \frac{I_x}{I_{ст}} \quad (\text{VII-25})$$

следовательно:

$$\frac{I_x}{I_{ст}} = 10^{\Delta S/\gamma}$$

в этом частном случае достаточно построить небольшой участок характеристической кривой только для определения значения γ .

В аналитической практике ограничиваются большей частью измерением разности почернений аналитической линии определяемого элемента и линии сравнения или измерениями почернений одной только линии определяемого элемента.

Метод фотометрического интерполирования. Пользуясь ступенчатым ослабителем, можно измерять непосредственно отношение интенсивностей двух близко расположенных линий, визуальное сопоставляя почернения ступенек. Такой прием измерений основан на том, что равенство почернений двух линий одного и того же спектра, близких по длине волны, наступает при равенстве освещенностей (интенсивностей), поскольку время экспозиции для них одно и то же. На рис. VII-31 схематически изображены две сравниваемые линии.

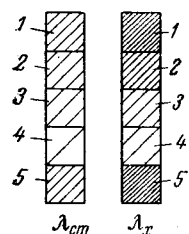


Рис. VII-31. Схематическое изображение двух линий спектра, снятого со ступенчатым ослабителем.

Пусть почернение третьей ступеньки линии λ_x равно почернению второй ступеньки $\lambda_{ст}$, тогда:

$$\frac{I_x}{I_{ст}} = \frac{\alpha_2}{\alpha_3}$$

Если $\alpha_3 = 50\%$, а $\alpha_2 = 20\%$, то

$$\frac{I_x}{I_{ст}} = \frac{20}{50} = 0,4$$

Для того чтобы вычислить $\lg(I_x/I_{ст})$, нужно вычислить логарифм отношения α_k/α_l :

$$\lg \frac{\alpha_k}{\alpha_l} = \lg \alpha_k - \lg \alpha_l \quad \text{и} \quad \lg \frac{\alpha_k}{\alpha_l} = a_k - a_l$$

Значения α_k и a_i указаны в паспорте ослабителя. Эти оценки не зависят от характеристик фотопластинок, так как для их получения сравнивались равные интенсивности, которые при условии однородности фотографической эмульсии всегда вызывают равные почернения.

Если нельзя подобрать ступеньки с равными почернениями, то, интерполируя визуальное, оценивают, насколько отличается почернение S какой-либо l -ой ступеньки линии λ_x от почернения S_k и S_{k+1} двух ближайших к ней по почернениям соседних ступенек линии сравнения. Интервал почернений, соответствующий этим двум ступенькам k и $k+1$, делят на несколько частей (например, 3, 5 или 10). Затем оценивают, на сколько таких частей интервала почернение l -ой ступеньки линии λ_x , т. е. S_l , больше, чем почернение более слабой из двух ступенек линии сравнения. Пусть число этих частей равно n , тогда

$$\lg \frac{I_x}{I_{ст}} = a_k - a_l + n(a_k - a_{k-1})$$

Фотоэлектрическая регистрация. Благодаря высокой стабильности фотоэлектрических схем регистрации и приемников света интенсивность этим методом измеряется с высокой точностью, превосходящей точность метода фотографической

фотометрии. За меру интенсивности принимают показания и отсчеты измерительных приборов — самописцев, цифровых вольтметров, простых электроизмерительных приборов.

Во многих аналитических методиках ограничиваются измерением «мгновенных» значений интенсивности. Для определения относительной интенсивности аналитической линии вычисляют отношение

$$\frac{n_x}{n_{ст}} = \frac{I_x}{I_{ст}}$$

где n — отсчеты измерительного прибора.

Для регистрации двух и более линий либо применяют сразу несколько приемников, либо при помощи специального устройства чередуют регистрацию сравниваемых линий одним и тем же приемником.

Для измерения усредненной по времени интенсивности пользуются следующими приемами.

1. Задается постоянное время накопления, например 20 с, по прошествии которого накопительные конденсаторы отключаются от своих приемников света; затем к конденсаторам подключаются измерительные схемы, дающие показания в отдельности от каждой линии или же показывающие отношение интенсивностей сравниваемых линий. Как правило, прибор имеет одну измерительную схему, к которой в определенном порядке автоматически подключаются конденсаторы каждого канала, чем осуществляется так называемый последовательный опрос каналов.

2. Задается напряжение V , до которого должен зарядиться конденсатор канала линии сравнения. По достижении этого напряжения специальное устройство прекращает зарядку всех остальных конденсаторов. Время зарядки (экспозиции) T при таком способе измерения может измениться вследствие непостоянства условий регистрации и случайных изменений интенсивности источника света, но соотношение напряжений при этом остается постоянным.

Так как $T_x = T_{ст}$, то

$$\frac{V_x}{V_{ст}} = \frac{I_x}{I_{ст}}$$

Измеренное отношение (или его логарифм) считывается с ленты самописца либо со шкалы прибора.

Этот способ измерения позволяет непосредственно регистрировать электрический сигнал, пропорциональный отношению интенсивностей сравниваемых линий или же логарифму их отношения.

Измерительный прибор в данном случае может быть калиброван в единицах относительных интенсивностей, их логарифмов

или в единицах концентрации определяемого элемента, что возможно при хорошей стабилизации всех условий опыта.

Указанные выше принципы измерения интенсивности аналитических линий использованы в квантометрах типа: МФС-3, МФС-10 и др.

Определение концентрации по интенсивности линий в эмиссионном анализе

Полуколичественный анализ. Метод спектров сравнения. На одну и ту же пластинку при одинаковых условиях опыта (включая и условия возбуждения спектра) фотографируют спектры нескольких стандартов (образцов исследуемого материала) с разными содержаниями определяемого элемента, а также спектры анализируемых проб. Стандарты создают шкалу, связывающую почернения с концентрацией. Пусть содержания определяемого элемента в стандартах равны C_1, C_2, C_3 и им соответствуют почернения S_1, S_2, S_3 . Если почернение S_x линии в спектре пробы равно почернению S_1 этой же линии в спектре эталона, то $I_x = I_1$; поэтому $C_x = C_1$. Если же S_x больше почернения S_1 и меньше почернения линии S_2 в спектре следующего эталона, то $C_1 < C_x < C_2$.

Метод появления линий. Интенсивность линии оценивается по отношению к порогам чувствительности глаза или фотоэмульсии. При этом пользуются несколькими аналитическими линиями определяемого элемента разной интенсивности.

По мере увеличения концентрации определяемого элемента в той или иной мере увеличивается интенсивность каждой спектральной линии, поэтому они достигают порога чувствительности приемника света в определенной последовательности, которая зависит от соотношения их интенсивностей. Концентрация определяется по числу зарегистрированных линий. При помощи спек-

Таблица VII-2. Появление и усиление линий олова

Содержание олова, %	Длины волн линий в порядке их появления и усиления, нм							
	283,999	303,412	326,233	242,642	242,169	254,655	257,159	314,181
0,001	сл. *							
0,003	+	сл.						
0,01	+	+	сл.					
0,05	+	+	+ / сл.	н				
0,1	+	+	+	+	н			
0,5	+	+	+	+	+	+ / сл.	н	
1,0	+	+	+	+	+	+	+ / сл.	
3,0	+	+	+	+	+	+	+	сл.

* сл. (слабая) — линия видна, но почернение невелико; н — «начек», линия едва видна; + — линия отчетливо видна и почернение достаточно велико.

тров стандартных образцов (эталонных) составляется таблица последовательности появления аналитических линий по мере увеличения концентраций определяемого элемента. Примером может служить таблица VII-2, составленная для определения олова в рудах. Таблицами можно пользоваться только тогда, когда спектры проб и эталонов фотографировались при одинаковых условиях опыта: с одними и теми же источниками света и спектральными приборами, одинаковое время, на пластинках одного сорта и т. д.

В другом варианте этого метода интенсивность линии измеряется методом «гашения» при помощи ступенчатого ослабителя. Концентрация оценивается по числу ступенек аналитической линии, видимых в спектре, снятом со ступенчатым ослабителем. По спектрам ряда стандартных (эталонных) образцов строят калибровочные графики, откладывая по оси абсцисс концентрацию, а по оси ординат соответствующие интенсивности аналитической линии. Затем, измерив интенсивность этой же линии в спектре пробы, определяют по графику искомую концентрацию.

Метод однородных дублетов. Этот метод характеризуется более высокой точностью измерений, чем предыдущие приемы. Он применяется в основном при визуальной регистрации спектра. Фотометрирование сводится к сопоставлению яркостей нескольких линий определяемого элемента с несколькими линиями элемента сравнения, взятых в одном и том же спектре, а при фотографической регистрации — к сопоставлению почернений выбранных линий. Линии элемента сравнения служат гомологическим внутренним стандартом интенсивности. Например, в исследуемом спектре рядом с линией λ_A определяемого элемента А имеются несколько линий разной интенсивности $\lambda_{1,В}, \lambda_{2,В}$ и $\lambda_{3,В}$ элемента В, причем $I_{1,В} < I_{2,В} < I_{3,В}$. Предположим, что содержание элемента В в пробах практически постоянно (как, например, содержание железа в малолегированной стали). Тогда при некоторой концентрации C_1 элемента А могут оказаться равными интенсивности линии λ_A и наиболее слабой линии элемента В: $I_A = I_{1,В}$. Если в тех же условиях возбудить спектры других проб, содержащих больше элемента А, то I_A будет превосходить $I_{1,В}$, и найдется концентрация C_2 , при которой линия элемента А сравняется по интенсивности со второй линией элемента В: $I_A = I_{2,В}$ и $I_A > I_{1,В}$. При некоторой, еще более высокой, концентрации наступит равенство интенсивностей следующей пары аналитических линий: $I_A = I_{3,В}$, но $I_A > I_{2,В}$ и $I_A \gg I_{1,В}$ и т. д.

При помощи стандартных (эталонных) образцов исследуемого материала составляют таблицы аналитических признаков, где рядом с концентрациями определяемого элемента указаны соответствующие им пары аналитических линий и соотношения

их интенсивностей. Таблицы служат для определения содержания элемента по измеренному отношению интенсивностей линий в спектре пробы.

Для большого интервала определяемых концентраций следует пользоваться несколькими аналитическими линиями определяемого элемента и линиями сравнения разной интенсивности, образующими достаточно большое число дублетов с разными аналитическими признаками. Такие линии приходится подбирать в разных областях спектра. Ниже приведены данные, по которым определяются малые содержания хрома в сталях:

Содержание хрома, %	0,01	0,03	0,07	0,1
Оценки интенсивности (аналитические признаки)	$1Cr \leq 5Fe$ $3Cr \leq 4Fe$	$1Cr < 5Fe$ $3Cr = 4Fe$	$1Cr \gg 5Fe$ $3Cr > 4Fe$ $1Cr < 4Fe$	$1Cr \leq 4Fe$ $3Cr > 4Fe$

На рис. VII-32 схематически дан участок спектра стали с аналитическими линиями хрома. При достаточной стабильности источника света и хорошо подобранных гомологичных линиях точность анализа зависит только от того, насколько подробно таблица, составленная по выбранным парам линий.

Количественный анализ. Для проведения количественного анализа строят калибровочные графики.

Калибровочные графики $\lg C - \Delta S$. По оси абсцисс откладывают логарифмы концентрации определяемого элемента в эталонах (стандартах), а по оси ординат — разность почернений аналитических линий — линий определяемого элемента и внутреннего стандарта интенсивности.

Допустим, что для определения хрома в стали воспользовались тремя стандартными образцами с содержаниями элемента $C_1 = 4,8\%$, $C_2 = 2,6\%$, $C_3 = 1,2\%$ и, измерив разности почернений аналитических линий, получили $\Delta S_1 = +0,32$, $\Delta S_2 = +0,02$ и $\Delta S_3 = -0,30$. Тогда калибровочный график имеет вид, показанный на рис. VII-33, а. Зависимость между ΔS

Рис. VII-32. Участок спектра стали с аналитическими линиями хрома (3Cr, 2Cr, 1Cr).

и $\lg C$ может оказаться более сложной (рис. VII-33, б). Имеются следующие причины отклонения от линейности при малых концентрациях: переход почернения линии определяемого элемента

в области недодержек фотографической эмульсии (где оно мало зависит от освещенности) и совпадение с этой линией близкой к ней по интенсивности спектральной линии другого элемента (либо постоянного фона). Если интенсивность аналитической линии почти равна интенсивности совпадающей линии (фона), то суммарная освещенность (а от нее зависит измеренное значение S) меньше зависит от концентрации определяемого элемента, чем освещенность от одной только его аналитической линии.

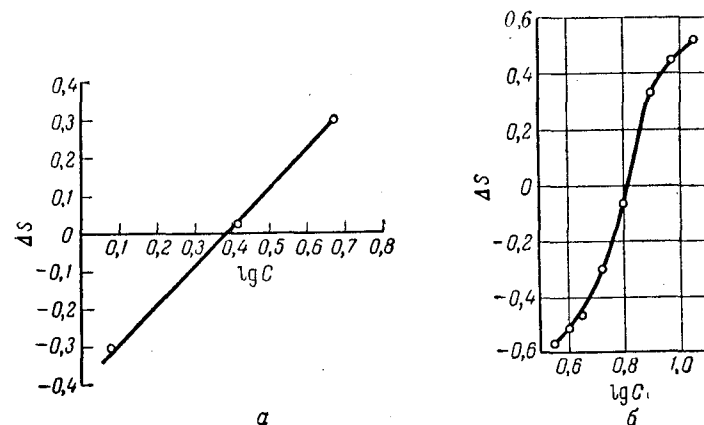


Рис. VII-33. Калибровочные графики: а — линейный; б — нелинейный.

При переходе к более высоким концентрациям уменьшение наклона кривой связано, как правило, с уменьшением концентрационной чувствительности линий определяемого элемента вследствие их реабсорбции, а также с переходом почернений в область передержек и с влиянием паразитного рассеянного света в микрофотометре, который влияет тем больше, чем меньше измеряемый им световой поток, т. е. чем больше почернение. Изменение концентрационной чувствительности может быть вызвано тем, что условия атомизации и возбуждения зависят от концентрации самого определяемого элемента.

Соотношение, связывающее разность почернений с концентрацией, имеет наиболее простой вид, когда интенсивность линий соответствует прямолинейному участку характеристической кривой фотопластинки и коэффициенты в выражении $I = aC^b$ постоянны.

Так как по условию длина волны внутреннего стандарта интенсивности близка к длине волны аналитической линии определяемого элемента и времена экспозиции для них одинаковы, то, воспользовавшись уравнениями (VII-13) и (VII-25) и тем, что

$C_{ст}$ постоянная величина, получаем:

$$\Delta S_{x, ст} = \gamma \lg \frac{I_x}{I_{ст}} = \gamma \lg \frac{a C_x^b}{a_1 C_{ст}^{b_1}}$$

$$\Delta S_{x, ст} = \gamma b \lg C_x + A \quad (VII-26)$$

где A — постоянная.

Таким образом, при нормальных почернениях обеих линий калибровочный график линеен и его наклон к оси $\lg C$ зависит как от b , так и от γ . Для увеличения точности определения концентрации по такому графику целесообразно (при прочих равных условиях) применять пластинки, имеющие больший коэффициент контрастности.

Если источники света, условия регистрации и остальные условия анализа достаточно надежно стабилизированы, то вместо ΔS можно измерять почернение S_x , соответствующее абсолютной интенсивности линии, и пользоваться графиками $* \lg C - S$.

Калибровочные графики $\lg C - \lg (I_x/I_{ст})$ или $C - I_x/I_{ст}$. По оси абсцисс откладывают концентрацию элемента в эталонах (или логарифм этой концентрации), а по оси ординат — отношение интенсивностей линии определяемого элемента и линии стандарта (или логарифмы этого отношения). Логарифмическим масштабом пользуются, когда в исследуемом интервале концентраций между интенсивностью и концентрацией нет линейной зависимости. Если для заданной точности анализа источники света и другие условия анализа достаточно стабильны, то графики строят в координатах: $\lg I - \lg C$ или $I - C$.

Измерение интенсивности по почернению с применением микрофотометра требует дополнительных затрат времени и труда. Такие определения проводятся в следующих случаях:

1) если нужно уменьшить ошибку от нестандартности фотоэмульсии и условий проявления; 2) если нужно заменить график ($\Delta S - \lg C$), искривленный фоном, на прямолинейный или же если нужно уменьшить ошибку от непостоянства фона, совпадающего с линией.

В последнем случае измеряют суммарное почернение от линии и фона ($S_{\lambda+\phi}$) и почернение от одного только фона рядом с линией S_{ϕ} , а затем определяют по характеристической кривой, соответственно, значения $\lg (I_{\lambda+\phi})$ и $\lg I_{\phi}$; зная эти значения, можно определить I_{λ}^* . Предположим $\lg (I_{\lambda} + I_{\phi}) = 1,90$, а $\lg I_{\phi} = 1,62$, тогда $I_{\lambda} + I_{\phi} = 79,4$; $I_{\phi} = 41,6$ и интенсивность $I_{\lambda} = 79,4 - 41,6 = 37,8$.

* Если по оси абсцисс откладывать концентрацию, а не ее логарифм, то графики во всех случаях получаются криволинейными, поскольку почернение нелинейно зависит от освещенности.

При измерении интенсивности линий визуальными фотометрами графики строят, откладывая по оси абсцисс значения концентрации или логарифма концентрации элемента в эталонах, а по оси ординат — показания прибора. Вид графика зависит от концентрационной чувствительности линии определяемого элемента, а также и от характеристики фотометрических клиньев. В области малых концентраций вид графика зависит от соотношения интенсивности аналитической линии и мешающего фона.

При фотоэлектрической регистрации по оси ординат откладывают показания прибора, соответствующие «мгновенному» либо усредненному значению абсолютной или относительной интенсивности аналитической линии, а по оси абсцисс — значения концентрации; либо по осям координат откладывают логарифмы соответствующих величин, если зависимость интенсивности от концентрации нелинейна. Измерительные схемы линейны, поэтому искривление графиков ($\lg n - \lg C$) и ($n - C$) связано либо с изменчивостью коэффициентов a и b в формуле Ломакина — Шейбе (VII-13), либо же с тем, что с линией совпадает фон.

Монохроматоры, имеющие сканирующие устройства, позволяют отдельно измерить совпадающий с линией фон путем последовательных измерений на линии и на соседнем участке спектра. Если первое показание равно $n_{\lambda+\phi}$, а второе — n_{ϕ} , то для линии без фона получаем: $n_{\lambda} = n_{\lambda+\phi} - n_{\phi}$ (где n_{λ} — пропорционально интенсивности линии).

Эталон. В любом случае для построения калибровочного графика следует пользоваться комплектом не менее чем из трех эталонов (стандартных образцов); когда графики нелинейны, то число эталонов увеличивают.

Если известно, что концентрация C_x элемента в исследуемых образцах может принимать значения в пределах от C_1 до C_2 , то в комплекте обязательно должны быть эталоны с концентрациями $C < C_1$ и $C > C_2$.

Желательно подобрать такие условия анализа (источник света, способ введения в него пробы и ее подготовки к анализу, освещение щели, ширину щели, время экспозиции и др.), чтобы графики были прямолинейны во всей области определяемых концентраций. Это дает возможность сократить число используемых эталонов и увеличить точность построения графика.

Методики анализа

Качественный анализ

Выбор условий анализа. О качественном составе вещества судят по наличию аналитических линий в спектре пробы. Когда эти линии отчетливо видны, то не возникает сомнения в том, что соответствующие элементы имеются в исследуемом материале.

(предполагается, что загрязнение пробы исключено). Если же эти линии не обнаружены, то существует неопределенность: либо элемент действительно отсутствует, либо его содержание ниже чувствительности применяемой методики качественного анализа. Следовательно, результат качественного анализа имеет смысл лишь в том случае, когда хотя бы приблизительно известна чувствительность определений. Для надежного определения элементов следует выбирать условия испарения, возбуждения и регистрации, обеспечивающие появление интенсивных линий при концентрации, которая в несколько раз ниже заданной чувствительности качественного анализа.

На пределе чувствительности даже наиболее интенсивные линии спектра определяемого элемента так слабо отделяются от фона, что их можно уловить не на всех спектрограммах одного и того же образца, даже если спектры возбуждались и регистрировались одинаковым способом. В этом случае по одним спектрограммам будут даны положительные, по другим — отрицательные результаты анализа. Поэтому возникает необходимость в статистической оценке надежности результата с учетом погрешности измерения интенсивности; увеличивая число спектрограмм одного и того же образца, можно увеличить надежность результата.

В большинстве случаев состав образца частично известен и необходимо установить наличие лишь нескольких определенных элементов; при этом целесообразно воспроизводить условия испарения и возбуждения, рекомендованные в достаточно чувствительных методиках количественного анализа аналогичных материалов, и воспользоваться указанными в них линиями, так как они заведомо свободны от «наложений».

В тех редких случаях, когда ничего не известно о составе пробы, необходимо полностью сжечь в дуге небольшое количество исследуемого материала и сфотографировать области спектра, где находятся резонансные и другие чувствительные линии элементов. Затем следует приблизительно оценить концентрации этих элементов, пользуясь таблицами появления линий, взятыми из атласов (см. стр. 221), и таким способом выявить основные компоненты. Для последующего более детального анализа следует воспользоваться рекомендациями из методик количественного анализа соответствующих материалов. Если же таковых не имеется, то выбирают подходящие условия анализа и аналитические линии при помощи образцов аналогичных материалов известного состава — эталонов.

Расшифровка спектра. Рассмотрим несколько типичных случаев.

1. Полный анализ образца известного происхождения. Этот анализ возможен, когда имеются предвари-

тельные данные о его химической природе и известны аналитические линии для количественного анализа материалов близкого состава.

Для расшифровки используется прием нахождения в спектре известных линий заданных элементов.

2. Определение отдельных элементов, когда известен основной компонент, но нет подходящей методики количественного анализа. Этот случай анализа рассмотрим на следующем примере. При помощи магнита определили, что в пробе много железа, но общая ее композиция осталась неизвестной. Сначала отождествляют линии спектра основного компонента, для чего при помощи диафрагмы Гартмана фотографируют рядом со спектром пробы спектр этого элемента; затем переходят к последовательному отождествлению всех остальных линий (прием 1, 2, см. стр. 223).

3. Анализ вещества неизвестного состава. В этом весьма редком случае пользуются методом последовательной расшифровки при помощи спектров чистых элементов, начиная со спектра железа. По мере расшифровки и выявления основных компонентов повторяют съемки спектров при условиях, более подходящих для образцов установленного состава, и выявляют примеси; на промежуточных стадиях работы расшифровку можно проводить, как указано выше.

4. Массовый анализ однотипных проб (например, легированных сталей, сплавов цветных металлов, однотипных руд). Рекомендуется предварительно составить атлас спектральных линий каждого объекта; для этого нужно сфотографировать и расшифровать спектр одного из типичных образцов. На планшетах атласа должны быть помечены аналитические линии основного компонента и примесей, имеющие необходимую чувствительность и свободные от «наложений». Наличие какого-либо элемента в исследуемой пробе устанавливается по совпадению его линий с линиями атласа (прием 3, см. с. 223).

Количественный анализ

Анализ сплавов и металлов

Условия анализа. В большинстве случаев определение ведут при помощи дуги. Когда работают с дугой постоянного тока, пробу включают катодом.

При анализе медных сплавов, которые отличаются большой тепло- и температуропроводностью, увеличивают ток до 6—10 А и более; при анализе чугуна и стали уменьшают ток до 3—6 А в зависимости от определяемого элемента. Расстояние между

электродами 2—3 мм. Применяют подставные электроды в виде дисков диаметром 100—120 мм, толщиной 1—2 мм или в виде стержней (цилиндрические) диаметром 8—12 мм. Концы стержней и боковую поверхность дисков тщательно зачищают. Стержни затачивают на плоскость или на усеченный конус. На поверхности образца зачищают до блеска площадку 10×10 мм на наждачном круге или напильником. Эту площадку располагают против зачищенной поверхности подставного электрода. Перед каждым анализом заменяют или вновь затачивают электрод, а диск поворачивают, чтобы подставить против образца чистый участок боковой поверхности.

Содержание фосфора, углерода, серы и кремния определяют с искровым источником света отдельно от других элементов, так как первые три из указанных элементов относятся к числу трудновозбудимых, а для определения кремния в видимой области спектра имеется лишь линия его иона, возбуждаемая только в искре.

«Полуколичественный» анализ (характеризуется относительной ошибкой до 20—30%). Этот анализ широко применяется в металлургической промышленности, так как дает возможность быстро сортировать сырье по маркам сплавов и контролировать химический состав отдельных деталей сложных изделий, не повреждая их.

Продолжительность анализа сплава для определения 5—6 элементов обычно не превышает 1 мин. В Советском Союзе для экспрессного анализа сплавов применяют стилоскопические установки нескольких типов: СЛ-3, СЛ-10, СЛ-11а. Они состоят из спектроскопа, генератора дуги или искры и позволяют определять почти все важные примеси и легирующие элементы в сталях, цветных металлах и их сплавах, в сплавах никеля, кобальта, вольфрама и молибдена, железо-никель-алюминиевых сплавах, магнитных сплавах, победитах и др. В легированных сталях, например, можно измерить содержание следующих элементов (в %): Cr (0,01—20), W (1—20), Mn (0,02—14), V (0,2—2,5), Mo (0,05—2), Ni (0,2—20), Co (2—10), Cu (0,05—0,6), Ti (0,05—3,5), а также Al, Mg, Nb, Zr, Si, C, P, S, а в медных сплавах: Zn, Mn, Mg, Ni, Fe, Pb, Sn, Al, Cr, Ag, Si, P.

Концентрацию элементов определяют методом «однородных дублетов». Внутренний стандарт интенсивности выбирают в спектре пробы, либо в спектре подставного электрода, если в исследуемом материале нет подходящего элемента, содержание которого не изменялось бы в слишком больших пределах в зависимости от концентрации всех остальных компонентов.

Для анализа средне- и малолегированных сталей пользуются линиями железа, так как его концентрация близка к 90% и изменяется не более чем на несколько процентов в зависимости

от общего содержания «третьих» легирующих компонентов*. Для анализа высоколегированных сплавов, у которых содержание всех основных компонентов изменяется в широких пределах, пользуются линиями сравнения из спектра подставного электрода — медного, стального или алюминиевого, выбирая материал электрода в зависимости от состава проб и от определяемого элемента. При анализе медных сплавов для определения железа применяют, например, медный противоэлектрод, для анализа железных сплавов применяют как железные, так и медные электроды, если нет необходимости определять медь, и т. д.

Таблицы аналитических признаков, выражающие зависимость относительной интенсивности аналитических линий от концентрации элемента, составляют отдельно для каждого выбранного материала подставного электрода, так как во всех случаях, в зависимости от спектра этого электрода, изменяются соотношения интенсивности линии определяемого элемента и линии сравнения.

Точный количественный анализ. К количественным методам анализа относятся методы определения компонентов сплавов с ошибкой менее 5—8% при средних концентрациях и не более 20% — при малых. Ниже даны приемы количественного определения примесей, превышающих $10^{-3}\%$, и легирующих элементов при концентрациях от 10^{-3} до нескольких десятков процентов.

Точность фотографических методов определения концентрации от сотых и десятых долей процента до целых процентов характеризуется, как правило, относительной средней квадратичной ошибкой около 8—5%. Для малых концентраций (10^{-3} — $10^{-4}\%$) относительная средняя квадратичная ошибка доходит до 20% и более. Ошибка определения высоких содержаний (от нескольких десятых процентов до нескольких процентов) составляет 2—3% в наиболее благоприятных условиях. Продолжительность экспрессных фотографических анализов одной только пробы для определения нескольких элементов — 10—15 мин.

Точность фотоэлектрических методов больше, чем фотографических: относительная квадратичная ошибка анализа не превышает 2—3% при средних концентрациях, в благоприятных случаях она снижается до 1—2%.

Фотоэлектрические методы анализа, как правило, более производительны, чем другие методы. В течение нескольких минут можно определить концентрации десятков компонентов пробы. На приборах с фотоэлектрической регистрацией можно выполнять почти все необходимые для промышленности анализы цветных и черных металлов.

* Первый и второй элементы — это, соответственно, определяемый компонент сплава и внутренний стандарт (в данном случае железо), третьим элементом называют любой другой компонент пробы.

Фотографический анализ. Для анализа чугунов и сталей различных марок, сплавов ряда цветных и других металлов служат одни и те же спектрографы и применяются одинаковые приемы подготовки пробы, введения ее в источник света, построения калибровочных графиков. Как правило, в зависимости от сплава видоизменяются лишь некоторые детали метода анализа.

Калибровочные графики. Наиболее широко пользуются «методом трех эталонов», когда на одну и ту же пластинку при одинаковых условиях фотографируют по 2—3 раза спектры каждого эталона и спектры каждой пробы (число повторений зависит от требуемой точности анализа). «Метод трех эталонов» позволяет уменьшить ошибку анализа от неконтролируемых медленных изменений характеристик генераторов источников света, от известной нестандартности фотопластинок и т. п.

Значения разностей почернений или интенсивностей линий для каждой пробы усредняют по всем параллельным спектрам. При экспрессных анализах измеряется почернение или разность почернений.

Спектры проб и эталонов, в том числе и параллельные, фотографируют вразбивку на разных участках пластинки с целью уменьшить ошибку от возможной ее неоднородности, а также ошибку от монотонных изменений во времени характеристик источников света.

Если для исследуемого интервала концентраций определяемых компонентов графики линейны, то ограничиваются применением трех эталонных образцов (стандартных).

Для ускорения анализа текущих проб, например при контроле скоростных плавов металлов, пользуются постоянными графиками. Для предварительной калибровки по большому числу измерений заранее фотографируют и измеряют до нескольких десятков спектров каждого эталона в разные дни на разных фотопластинках одного сорта с целью усреднения влияния переменных условий анализа; на график наносят усредненные значения разностей почернений ΔS или $I_{отн}$. Для того чтобы при работе с постоянным графиком не возникали ошибки, связанные с медленными неконтролируемыми изменениями условий анализа, эти графики периодически проверяют. Когда применяют метод фотографического интерполирования, то пользуются постоянным графиком $\lg I_{отн} - \lg C$.

Отбор, подготовка пробы и способ введения ее в источник света. При контроле плавки пробу заливают в специальные изложницы или в кокили и получают таким способом чушки трапецидальной формы массой до нескольких сотен граммов или же стержни диаметром 6—10 мм, длиной в несколько сантиметров. Условия отливки и конструкции кокиля или изложниц обеспечивают достаточно равномерное распре-

ление определяемых элементов, а также совпадение среднего состава отливок и анализируемого жидкого металла. Механические и физические свойства проб приближают к свойствам эталонов; например, при анализе сталей отливку необходимо обработать термически или механически — закалить, отковать и т. п.

Отливку отбивают от лётка и очень тщательно зачищают на ней площадку около 100 мм², а в случае ферросплавов—350 мм². Торцы цилиндрических электродов затачивают на плоскость или полусферу.

Для анализа готового литья от больших тяжелых чушек отбирают кусок массой в несколько десятков граммов или же стружку. Пробу в виде стружки растворяют или прессуют из нее таблетки*.

Готовые изделия малых размеров укрепляют в массивных держателях, которые надежно отводят тепло, чем достигается постоянство температурных условий на электроде. Это необходимо для уменьшения ошибок анализа, связанных с влиянием скорости испарения на интенсивность аналитических линий.

Пробу используют в качестве одного электрода источника света; а другим служит медный, железный или угольный (графитовый) стержень.

Источники света. Для определения большинства легирующих элементов и вредных примесей применяют дугу переменного тока (генераторы ДГ-1, ПС-39, ГЭУ-1) и конденсированную искру (генераторы ИГ-2, ИГ-3). Для определения малых примесей пользуются дугой постоянного тока.

Работа с искрой, включают емкость (C) 0,05—0,2 мкф, индуктивность (L) 0÷50 мГн при межэлектродном промежутке, равном 2—3 мм, и добиваются одного пробоя за каждый полупериод питающего напряжения. Величины L , C , сопротивление колебательного контура варьруют в небольших пределах в зависимости от сплава и определяемого элемента. Применяя дугу, поддерживают ток 5—10 А тоже в зависимости от сплава и определяемого элемента.

Как правило, можно подобрать источник света, пригодный для одновременного определения нескольких элементов по одной и той же спектрограмме. Отдельно от других элементов приходится определять трудновозбуждаемые элементы: фосфор, серу и углерод, а также газы.

Для определения кислорода, азота и водорода применяют особые источники света. Концентрация этих элементов в металлах составляет лишь 10^{-4} — $10^{-2}\%$. Их следовало бы определять

* Анализ таких образцов рассматривается на стр. 247. Стружку из разных мест пробы отбирают также и для анализа неоднородных проб.

по резонансным линиям, но они лежат в вакуумном ультрафиолете. Однако измерять столь малые содержания можно и по менее интенсивным линиям видимой или ультрафиолетовой областей спектра, если усилить испарение пробы и повысить температуру возбуждения источника света по сравнению с обычной конденсированной искрой.

Один из способов анализа газов основан на применении мощного импульсного искрового разряда. Для этого через аналитический промежуток разряжают конденсатор большой емкости до нескольких сотен микрофард, который питают от источника постоянного напряжения. Образец включают анодом либо катодом в зависимости от свойств исследуемого материала и определяемого элемента. Каждый газ, однако, требует особого режима источника, поэтому одновременно их определять практически не удается*.

В зависимости от свойств сплава и определяемого газа применяют подставные электроды — медные, угольные или вольфрамовые. Оба электрода помещают в камеру, которую, откачав предварительно из нее воздух до давления 10^{-2} мм рт. ст., наполняют каким-либо инертным газом под давлением в несколько сотен миллиметров ртутного столба.

Другой способ анализа газов состоит в их экстракции из расплавленного образца, включенного анодом дугового разряда в атмосфере чистого инертного газа — аргона или гелия, и возбуждении в том же разряде.

Дуга в атмосфере инертных газов отличается от дуги в воздухе более благоприятными условиями возбуждения линий элементов с высокими энергиями возбуждения.

Спектральный прибор, освещение щели и время экспозиции. Для определения металлических компонентов применяют, как правило, приборы типа ИСП-30 с кварцевой оптикой и средней дисперсией. Для анализа сложных сплавов, содержащих элементы с многолинейчатыми спектрами, более подходят приборы типа ДФС-13, ДФС-8 с большой дисперсией. Для определения газов применяют светосильные приборы со стеклянной оптикой типа ИСП-51, так как наиболее интенсивные (после резонансных) линии лежат в видимой области. Источник света помещают в большинстве случаев на значительном расстоянии от щели (например, 15—25 см от щели ИСП-30). При этом коллиматор не заполнен светом, щель равномерно освещена по высоте и почернение линии — тоже равномерно по высоте, что

* Содержание газов определяют, кроме того, путем их предварительного извлечения из навески металла в специальную разрядную трубку с последующим спектральным анализом газовой смеси (см. стр. 260). Этот метод менее распространен, потому что анализ газовых смесей затруднителен и нет достаточно надежных и простых методов полного извлечения газа из металла.

позволяет увеличить точность измерения почернений и пользоваться при необходимости ступенчатым ослабителем.

При количественном анализе коллиматор не заполняют светом во избежание ошибок в результате случайных отклонений светящегося облака дуги и искры во время экспозиции от оптической оси прибора. Коллиматор заполняют светом в тех случаях, когда невозможно использовать другие способы увеличения почернения линий или же фототоков при фотоэлектрической регистрации. Для этого пользуются системой осветительных линз, которая одновременно обеспечивает постоянство интенсивности по высоте линии.

Время экспозиции составляет обычно от 15—20 с до 1—2 мин. «Обжиг» до начала экспозиции продолжается несколько десятков секунд. Если изменения интенсивности линий различных элементов не совпадают во времени и для каждого из них требуется разное время обжига и разные экспозиции, то их определяют раздельно. Для увеличения точности анализа применяют контрастные фотопластинки. Щель расширяют до 0,02—0,03 мм, если фон под аналитической линией определяемого элемента не слишком интенсивен и нет опасности наложений соседних линий. Чем шире щель, тем меньшую ошибку в результате анализа внесут микронеоднородности фотографической эмульсии.

Фотоэлектрический анализ. Фотоэлектрический метод применяют для экспрессного периодического контроля металлургического процесса и маркировки его конечного продукта. Даже точные методы фотометрирования вносят в результат количественного фотографического анализа существенную относительную ошибку порядка нескольких процентов, сравнимую с ошибками, возникающими на других этапах анализа (известная неоднородность фотоэмульсий, погрешность проявления и измерения почернений), поэтому их усовершенствование уже не приводит к заметному увеличению точности анализа.

Фотоэлектрический способ измерения интенсивности не только точнее, но и быстрее фотографического. При фотоэлектрическом методе целесообразно применять особо точные и ускоренные приемы отбора и подготовки проб, а также особо стабильные генераторы источников света и более точные методические приемы; тогда точность этого метода выше, чем фотографического. Фотоэлектрические приемники позволяют проще и надежнее регистрировать область короткого ультрафиолета, где лежат линии Р, С, S. Следовательно, фотоэлектрический метод анализа сплавов имеет важные преимущества по сравнению с фотографическим.

Квантометры работают хорошо лишь в помещениях с кондиционированным воздухом, в которых влажность постоянна и колебания температуры не превышают 1—2 °С; при изменении температуры и влажности изменяются характеристики электронных схем. Изменение температуры приводит также к смещению

аналитических линий относительно выходных щелей прибора вследствие малых деформаций несущих деталей прибора.

Калибровочные графики. Для анализа сплавов измеряют усредненную относительную интенсивность линий определяемых элементов. Способы измерения (см. стр. 244) выбирают по результатам опытного сопоставления их точностей или по рекомендациям, даваемым в описаниях квантометров, применительно к объекту анализа. Стандартом интенсивности при работе с квантометром для линий всех элементов служит одна и та же линия спектра основного компонента. Внутренним стандартом интенсивности при анализе сплавов на основе железа может быть не разложенный в спектр поток света, который отражается от первой преломляющей грани призмы и через отверстие в корпусе прибора поступает на соответствующий фотоэлемент. Такой внутренний стандарт интенсивности применяется в приборе ФЭС-1 (фотоэлектрический стилометр). Если отсчет прибора получают в логарифмической системе, то соответственно по вертикальной оси откладывают значение отсчета $n_{отн}$ или же разность отсчетов от двух сравниваемых линий $n_{опр} - n_{ст} = \lg(I_x/I_{ст})$, а по оси абсцисс — логарифмы концентрации $\lg C$. Когда получают отсчеты, пропорциональные абсолютной интенсивности, графики строят в координатах $n_x/n_{ст} - C$, если зависимость $I_{отн} = aC^b$ линейна ($b = 1$), либо в координатах $\lg(n_x/n_{ст}) - \lg C$, если $b \neq 1$, что предварительно устанавливают экспериментально.

У специализированных приборов предусмотрена возможность непосредственного отсчета концентрации по шкале.

Калибровку проверяют периодически раз в смену, раз в сутки или еще реже в зависимости от стабильности аппаратуры. Способ проверки такой же, как для «постоянных» графиков в фотографическом анализе. Для анализа каждой пробы делается обычно по два измерения подряд.

Отбор и подготовка пробы. Из пробы жидкого металла отливают стержни, а при анализе готовой продукции нарезают диски определенного размера. Образцы режут, обтачивают и полируют на специальных высокопроизводительных станках. Для ускорения контрольных анализов плавки металла жидкую пробу засасывают в трубку из огнеупорного материала, снабженную плунжерным устройством.

Квантометры. Определение только одного или двух-трех элементов последовательно проводится на приборе типа ФЭС-1. Для определения сразу многих элементов: Fe, Cu, Ni, Pb, Zn, Co, Cr, As и других в цветных и черных сплавах применяют, соответственно, малоканальные квантометры типа МФС-3 или многоканальные квантометры типа ДФС-10М; если необходимо одновременно измерять содержание как металлических компонен-

тов, так и P, S, то работают с вакуумными квантометрами типа ДФС-31.

Квантометры имеют штативы, позволяющие весьма точно фиксировать рабочее положение электродов, и специальные осветительные растровые конденсоры, благодаря которым снижается ошибка от случайных перемещений излучающего объема источника света во время измерений. Приборы настраиваются в зависимости от состава исследуемого сплава на определенную программу измерений, предусматривающую выведение на выходные щели тех или иных аналитических линий, продолжительность и способ измерения их относительных интенсивностей, последовательность «опроса» каналов.

Источник света. При фотоэлектрической регистрации применяется дуга переменного тока или униполярная дуга, питаемая от стабилизированного генератора с электронным управлением.

Эталоны. Эталонами служат образцы анализируемых сплавов в виде стержней или небольших чушек, однородные по составу и физико-химическим свойствам с точно установленным содержанием определяемых элементов. Для полуколичественного анализа значительного числа известных сплавов имеются в настоящее время комплекты эталонов, изготовленные согласно ГОСТ специализированными лабораториями. Они применяются, как правило, только для проверки спектральным методом так называемых вторичных — производственных эталонов, изготовленных в аналитических лабораториях. Содержание определяемых элементов должно быть определено с точностью, в 3 раза превышающей точность методики анализа в производственных условиях.

Состав первичных эталонов, а если нет соответствующих первичных, то состав производственных эталонов определяют химическими методами. Если известен достаточно точный способ приготовления сплава заданного состава, то содержание элементов в эталонах устанавливается по расчету шихты.

Для стилоскопического полуколичественного анализа пользуются комплектом эталонов из образцов отождествляемых сплавов, а для количественного анализа — комплектом из нескольких, но не менее трех образцов исследуемого сплава или близких к нему сплавов. Скорость испарения определяемого элемента из электрода, а следовательно, и интенсивность его аналитических линий в известной мере зависят от структуры сплава. В этом случае эталоны должны быть термически и механически обработаны так же, как и пробы исследуемого материала. Например, для точного анализа стали типа 38 ХМЮА выпускают три комплекта эталонов: 1) прокатных, но без дополнительной

термической обработки; 2) в состоянии закалки; 3) в состоянии отжига.

Влияние структуры сплава на интенсивность его спектра, как правило, зависит от условий испарения пробы. Установлено, что если с одним и тем же комплектом эталонов определять никель в высокохромистых сталях, пользуясь дугой, то результаты анализа образцов, не одинаково термически обработанных, различаются в 1,1—1,2 раза. Если же воспользоваться искрой, соблюдая определенный режим работы генератора, то расхождение результатов уменьшается настолько, что одними и теми же эталонами* можно пользоваться для анализа проб различной структуры. Наиболее благоприятные условия разряда указываются в паспортах эталонов.

Непосредственный (прямой) анализ металла в виде массивной отливки — электрода возможен лишь в тех случаях, когда: 1) известны способы изготовления сплавов прочных, однородных по химическому составу и по структуре; 2) известны способы изготовления комплекта эталонных сплавов, в достаточной мере близких по структуре и составу «третьих компонентов» к пробам; 3) известны методические приемы практического устранения ошибки от несоответствия исследуемым пробам имеющихся эталонных образцов; 4) известны надежные методы анализа для эталонирования сплавов. В других случаях остаются следующие возможности: 1) применить методы анализа порошковых материалов для исследования хрупких и неоднородных сплавов при условии, что их состав может быть точно определен другими методами; 2) воспользоваться спектральными методами анализа растворов, применяя соответствующие синтетические эталоны.

Анализ хрупких и неоднородных сплавов и сплавов с переменным составом основных компонентов. К числу таких материалов относятся некоторые ферросплавы. В них определяют примеси Mn, Ti, Cu, Cr, Al, Si, P, S при содержании от сотых долей до нескольких процентов и основные компоненты до нескольких десятков процентов.

Эти сплавы отличаются от других сплавов тем, что не содержат внутреннего стандарта интенсивности и их отливки нельзя непосредственно использовать в виде электродов дуги или искры.

Подготовка пробы неоднородного сплава. Из отливки готовят мелкий порошок и несколько граммов средней пробы тщательно перемешивают с токопроводящим порошком (металлическим, угольным или их смесью). Разбавляющий пробу порошок служит также и связующим веществом, облегчающим прессование, а линии спектра разбавителя используются в качестве внутреннего стандарта интенсивности.

* Иногда удается уменьшить влияние структуры введением кислорода в межэлектродный промежуток или учесть это влияние, пользуясь некоторыми особыми приемами построения графиков, которые рассматриваются в специальных пособиях по анализу сплавов.

В результате разбавления увеличивается концентрационная чувствительность линии определяемого элемента и уменьшается влияние «третьих» элементов. Следует помнить, что «третьи» элементы в зависимости от свойств в некоторой степени изменяют температуру разряда, а следовательно, условия возбуждения спектра определяемого элемента и влияют на скорость его поступления в зону возбуждения. В рассматриваемом случае по мере снижения концентрации «третьих» элементов при больших разбавлениях их влияние на процессы испарения и возбуждения практически исключается.

Способы введения пробы в источник. 1. Из подготовленной смеси прессованием в специальных пресс-формах изготовляют брикеты; брикет помещают на плоскую массивную подставку, укрепляемую в держателе штатива.

2. Смесь засыпают в канавку глубиной 0,5 мм, вырезанную на диске или пластине из меди марки МО, и слегка уплотняют стеклянной пластинкой (рис. VII-34). Диск или пластинку с пробой вставляют в штатив и подключают к источнику тока.

Эталонные пробы готовят к анализу и вносят в источник света так же, как пробы.

Калибровочные графики. 1. Анализ с введением в пробу внутреннего стандарта интенсивности. Способ определения концентрации по интенсивности аналитической линии такой же, как и при анализе обычных сплавов.

2. Анализ без введения внутреннего стандарта интенсивности. а. Определение примесей при условии, что содержание всех компонентов пробы существенно непостоянно и поэтому необходимо учитывать разбавляющее действие «третьих» элементов пробы на результат анализа. Для иллюстрации этого случая рассмотрим определение кремния и фосфора в феррохроме. Содержание хрома в сплаве приблизительно 65%, железа несколько более 30%, кремния до 1% и фосфора до 0,15%. Линией сравнения служит линия хрома, так как его содержание больше, чем содержание железа. Графики строят в координатах $\Delta S_{Si, Cr} - (C_{Si}/C_{Cr}) \cdot 100$ и $\Delta S_{P, Cr} - (C_{P}/C_{Cr}) \cdot 100$, где C_{Si} , C_{P} , C_{Cr} — соответственно содержание Si, P и Cr в эталонах.

По таким графикам определяют лишь содержания кремния и фосфора в пробе по отношению к хрому, которые обозначают соответственно $C_{Si, отн}$ и $C_{P, отн}$. Концентрацию хрома определяют химическим методом, после этого рассчитывают искомые концентрации C_{Si} и C_{P} в процентах по формулам:

$$C_{Si, x} = \frac{C_{Si, отн} C_{Cr}}{100} \quad \text{и} \quad C_{P, x} = \frac{C_{P, отн} C_{Cr}}{100}$$

б. Определение содержания нескольких основных компонентов сплава при переменном соотношении их концентрации. Для иллюстрации этого случая рассмотрим определение марганца (до 70%), кремния (до 25%) и железа (до 10%) в ферромарганце. Химическим методом устанавливают концентрацию углерода C_C ; общее содержание других примесей C_a считается постоянным. По эталонам строят графики в координатах: $\Delta S_{Si, Mn} - \lg(C_{Si}/C_{Mn})$ и $\Delta S_{Fe, Mn} - \lg(C_{Fe}/C_{Mn})$.

По графикам находят отношение концентраций указанных компонентов. Для нахождения искомых концентраций результаты определений

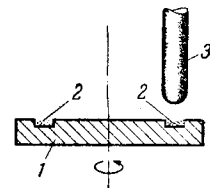


Рис. VII-34. Введение в источник света порошкообразной пробы при анализе сплавов: 1 — медный диск; 2 — порошок пробы; 3 — подставной электрод.

пересчитывают, полагая, что $C_{Mn} + C_{Si} + C_{Fe} + C_{Ca} = 100\%$, по следующим формулам

$$C_{Mn} = \frac{100 - (C_c - C_a)}{1 + \frac{C_{Si}}{C_{Mn}} + \frac{C_{Fe}}{C_{Mn}}}$$

$$C_{Si} = C_{Mn} \frac{C_{Si}}{C_{Mn}}$$

$$C_{Fe} = C_{Mn} \frac{C_{Fe}}{C_{Mn}}$$

где C_{Si}/C_{Mn} и C_{Fe}/C_{Mn} — определены спектрально;
 C_a — постоянно;
 C_c — определено химическими методами.

Анализ руд

Общепринятые методы анализа этих материалов позволяют определять практически все рудообразующие элементы с чувствительностью 10^{-3} — $10^{-5}\%$ (в зависимости от элемента), а также породообразующие элементы: Si, Al, Fe, Ca и другие и находят широкое применение в геологических исследованиях и на металлургических предприятиях.

Как правило, выполняют анализы трех типов.

1. Экспрессные «полуколичественные» анализы (в том числе в полевых условиях), используемые при поиске полезных ископаемых, когда необходимо в короткие сроки определить содержание рудообразующих и сопутствующих элементов в большой партии проб, существенно различающихся по валовому составу (поскольку они отбираются на разных участках обширного геологического района). Это так называемый *анализ металлометрических проб*. Для ускорения анализа ограничиваются небольшой точностью определений; ошибка составляет до половины порядка определяемых концентраций.

2. Количественный анализ для определения содержания небольшого числа элементов, в том числе и породообразующих, с относительной ошибкой, не превышающей 5—10%. Результаты анализа используются при геологических исследованиях, а также при разработке и контроле металлургических процессов.

3. Локальный анализ для исследования состава отдельных минералов.

Руды относятся к числу наиболее сложных веществ; при этом состав примесей и основных компонентов проб изменяется в широких пределах. Основная ошибка происходит от взаимных влияний элементов на скорость их испарения и на относительную концентрацию возбужденных атомов в источнике света. Для количественных анализов необходима сложная и продолжительная подготовка проб, без которой нельзя снизить ошибку ана-

лиза. При этом в пробу вводится «внутренний стандарт» интенсивности, которого обычно не может быть в самих рудах, поскольку заметно изменяется содержание всех их компонентов. Лишь после соответствующей предварительной подготовки проб целесообразно применять точные способы калибровки аппаратуры и точные методы измерения интенсивности.

Полуколичественный анализ. Спектры проб и эталонов фотографируют, а интенсивность линий оценивают визуально, сравнивая линии определяемых элементов в спектрах проб и эталонов,

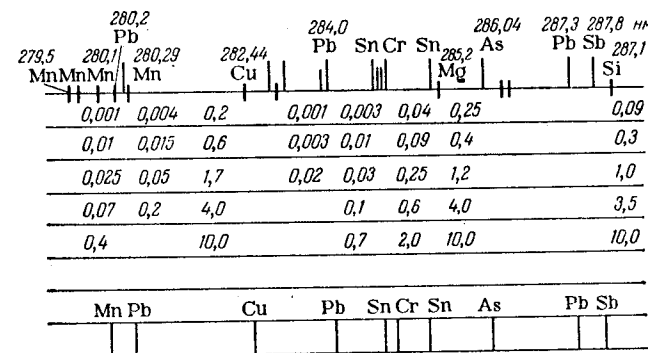


Рис. VII-35. Диаграмма для определения марганца, меди, свинца, хрома, олова, мышьяка и сурьмы (проба испаряется из канала угольного электрода).

снятых на одну и ту же пластинку, или же методом появления линий без применения внутреннего стандарта интенсивности.

Диаграммы. Для массовых анализов однотипных проб пользуются диаграммами, которые составляют по спектрам эталонов, сфотографированных с применением ступенчатого ослабителя. Диаграммы имеют ряд горизонтальных линий — по числу ступенек ослабителя, расстояние между которыми равно высоте изображения ступеньки на экране спектропроектора, а также ряд вертикальных штрихов, точно отмечающих положение аналитических линий (рис. VII-35). В промежутках между горизонтальными прямыми по одну сторону от аналитической линии указывают содержание элемента в процентах, при котором на фотографии спектра эталона видна соответствующая ступенька; над символами элементов указаны длины волн их аналитических линий в Å или нм. Увеличенное изображение спектра совмещают с таблицей на экране проектора так, чтобы известные аналитические линии, которые заранее отмечают на исследуемой пластинке, совпадали с соответствующими штрихами. Затем находят последнюю ступеньку аналитической линии и отсчитывают

концентрацию по цифровой шкале. Для анализа каждого образца руды снимают на одной пластинке по два спектра, повторяя сжигание пробы. Результаты измерений усредняют.

Эталоны. Комплект эталонов составляют из ряда образцов руды, отличающихся по концентрации определяемых элементов в 10 раз или же в 3 раза, например с содержаниями элемента 0,001; 0,01; 0,1% или же 0,001; 0,003; 0,01; 0,03%.

Источники света. Для определения большинства элементов служит дуга переменного или постоянного тока между угольными (графитовыми) или металлическими* электродами.

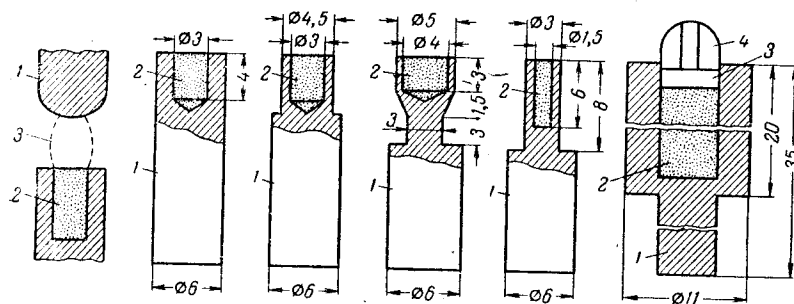


Рис. VII-36. Испарение пробы из канала угольного электрода и образцы применяемых электродов:

1—электроды; 2—проба; 3—пламя дуги; 4—пробка камерного электрода.

В зависимости от определяемого элемента ток дуги составляет от 4 до 25 А.

Отбор и приемы введения пробы в дугу. Пробу либо испаряют из канала электрода, либо вдувают в горизонтальную дугу. Обычно в спектральную лабораторию поступает большая навеска усредненной и измельченной (до зерен диаметром 0,74 мм) пробы, из которой затем отбирают малые навески в 10—100 мг для сжигания в углублении электрода и до 500 мг для вдувания в дугу.

Испарение из углубления угольного электрода дуги (рис. VII-36). В углубление помещают от 10 до 100 мг порошка. Продолжительность сжигания пробы в среднем 20—60 с. Углубление играет роль микропечи, из которой элементы испаряются в определенной последовательности в зависимости от давления их пара. Поэтому спектр пробы изменяется во времени: сначала достигают своей максимальной интенсивно-

* Металлические электроды применяют лишь для определения элементов, имеющих чувствительные линии в области интенсивных полос циаана — 420,0 нм, максимальная интенсивность которых наблюдается при 430,0 нм, возбуждаемых в дуге между угольными электродами.

сти линии легколетучих элементов, а затем по мере разогревания пробы усиливаются линии более тугоплавких элементов; появление их линий может совпасть с исчезновением линий легколетучих компонентов, успевших уже полностью испариться.

В зависимости от летучести можно условно разделить элементы на три группы. Наиболее летучие элементы и элементы, образующие наиболее летучие соединения, составляют первую группу: Hg, As, Cd, Zn, Te, Sb, Bi, Pb, Tl, Cs, Rb (W, Mo)*, In, Li, Na, B, газы.

Во вторую группу входят элементы, испаряющиеся с умеренной скоростью или имеющие соединения, испаряющиеся с умеренной скоростью: Ag, Au, Cu, Mn, Fe, Co, Ni, Si, Cr, Al, V.

В третью группу входят элементы с низким давлением пара, скорость испарения которых невелика, а также элементы, образующие в углублении электрода соединения с низким давлением пара: Pt, Pd, Sc, U, Th, Hf, Nb, Ti, Ta, редкоземельные элементы, W, Mo, Os, Ra, Ba, Ca, Re. В каждом ряду элементы расположены в порядке уменьшения их летучести.

Для увеличения чувствительности анализа создают температурные условия, способствующие интенсивному, но спокойному поступлению в дугу только определяемых элементов без мешающих компонентов пробы. Спектры регистрируют во время наибольшей интенсивности аналитических линий.

Легколетучие компоненты целесообразно испарять при относительно низкой температуре, т. е. из глубокого канала; это в свою очередь позволяет повысить чувствительность за счет увеличения количества используемого материала. Пробу помещают в катод дуги постоянного тока и испаряют при токах 5—8 А. Тогда элементы третьего ряда, имеющие сложные спектры, практически не испаряются одновременно с летучими элементами, поэтому нет помех от «наложения» их линий.

Для увеличения чувствительности определения элементов третьего ряда летучести необходимо увеличить температуру пробы; поэтому пробу помещают в небольшое углубление анода с тонкими стенками, увеличивают ток до 20—30 А. Для уменьшения отвода тепла от пробы по электроду уменьшают под каналом диаметр электрода. В условиях, благоприятных для испарения элементов третьей группы, интенсивно испаряются и остальные элементы, поэтому в самом начале все они поступают в дугу практически одновременно.

Элементы второго ряда летучести испаряют в условиях, промежуточных между условиями для элементов третьего и первого рядов.

* Высокой летучестью обладают только окислы этих металлов. Сами металлы, и особенно их карбиды, относятся к третьей группе.

Вдувание порошка в горизонтальную дугу. Этот прием отличается большой производительностью и хорошей воспроизводимостью результатов анализа (рис. VII-37). Интенсивность аналитических линий увеличивается по мере увеличения количества исследуемого вещества, вводимого в дугу, при его изменении в пределах от нескольких миллиграммов до десятков миллиграммов в 1 с и зависит от крупности порошка.

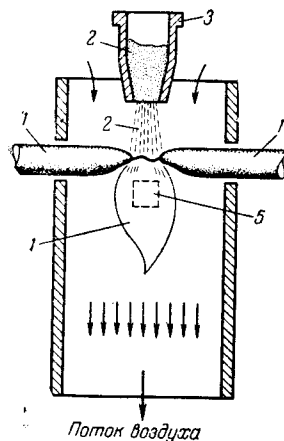


Рис. VII-37. Вдувание порошкообразной пробы в дугу:

1—угольные электроды; 2—пробка; 3—воронка с пробой; 4—пламя дуги; 5—рабочая зона дуги.

ДФС-8, ДФС-13 и с большой разрешающей силой, чтобы исключить «наложения» линий и снизить помехи от фона в спектре проб.

Количественный анализ. Калибровочные графики. Введение внутреннего стандарта в пробы позволяет пользоваться такими же приемами калибровки, как при фотографическом и фотоэлектрическом анализе сплавов. Фотоэлектрическая регистрация значительно ускоряет анализ руд и поэтому находит все более широкое применение.

Метод добавок. Когда невозможно подобрать условия анализа, снижающие ошибку от взаимных влияний компонентов проб на интенсивность аналитических линий, пользуются «методом добавок». Основой для приготовления эталонов служат сами анализируемые пробы, в которые добавляют определенные количества минерала известного состава, содержащего определяемый элемент. Таким способом получают несколько образцов одинакового валового состава: исходный с неизвестной концентра-

цией определяемого элемента C_x , которую надлежит определить, и образцы с концентрациями $C_x + C_1$; $C_x + C_2$ и т. д. (где C_1 и C_2 — известные добавки этого элемента к пробе, выраженные в процентах). Измеряют отношение интенсивности линии определяемого элемента и линий сравнения в спектрах пробы и эталонов, а затем строят график в координатах: $I_x/I_{ст} — C$, откладывая на ординате относительную интенсивность, а по оси абсцисс — значения добавок $\Delta C = 0$; ΔC_1 ; ΔC_2 (рис. VII-38). Добавки ΔC_1 и ΔC_2 не должны заметно отличаться от предполагаемой концентрации элемента C_x в пробе. Первая точка $\Delta C = 0$ соответствует исходной пробе. Если концентрации определяемого элемента и добавки ΔC невелики, то концентрационная чувствительность линии элемента постоянна. Тогда график можно продлить влево от оси ординат, проводя прямую линию до ее пресечения с осью абсцисс. Отрезок от точки пресечения до начала координат в принятом масштабе соответствует искомой концентрации C_x в пробах.

При любом способе калибровки для каждого единичного анализа сжигают материал проб по 2—3 раза подряд, повторяют анализы в разные дни, а затем усредняют результаты всех анализов. Для этого воспроизводят либо все этапы, начиная с подготовки проб, либо ограничиваются лишь повторением сжигания и измерения концентрации по графикам, в зависимости от того, какой из этих процессов вносит основной вклад в суммарную ошибку (соответствующие рекомендации приводятся в описаниях методик анализа).

Подготовка проб к анализу. Для так называемого «прямого» анализа пробу разбавляют пустой породой и «буфером», а также вводят в нее «внутренний» стандарт интенсивности. «Буфер» регулирует последовательность испарения элементов пробы и условия возбуждения в разряде. Это либо спектрально чистый мелкий угольный порошок, либо смесь угольного порошка и хлоридов, фторидов или сульфидов щелочных и других металлов, хлор, фтор и сера которых способны образовывать летучие соединения с определяемыми элементами в углублении электрода. Буфер как бы становится основным компонентом пробы, обуславливающим постоянный характер испарения исследуемого материала независимо от его первоначального состава.

Рис. VII-38. График для измерения концентрации методом добавок.

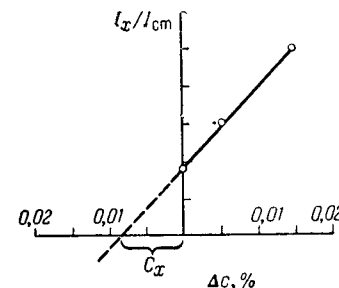


Рис. VII-38. График для измерения концентрации методом добавок.

Подготовка проб к анализу. Для так называемого «прямого» анализа пробу разбавляют пустой породой и «буфером», а также вводят в нее «внутренний» стандарт интенсивности. «Буфер» регулирует последовательность испарения элементов пробы и условия возбуждения в разряде. Это либо спектрально чистый мелкий угольный порошок, либо смесь угольного порошка и хлоридов, фторидов или сульфидов щелочных и других металлов, хлор, фтор и сера которых способны образовывать летучие соединения с определяемыми элементами в углублении электрода. Буфер как бы становится основным компонентом пробы, обуславливающим постоянный характер испарения исследуемого материала независимо от его первоначального состава.

Подготовка проб к анализу. Для так называемого «прямого» анализа пробу разбавляют пустой породой и «буфером», а также вводят в нее «внутренний» стандарт интенсивности. «Буфер» регулирует последовательность испарения элементов пробы и условия возбуждения в разряде. Это либо спектрально чистый мелкий угольный порошок, либо смесь угольного порошка и хлоридов, фторидов или сульфидов щелочных и других металлов, хлор, фтор и сера которых способны образовывать летучие соединения с определяемыми элементами в углублении электрода. Буфер как бы становится основным компонентом пробы, обуславливающим постоянный характер испарения исследуемого материала независимо от его первоначального состава.

Щелочные металлы примешивают к «буферу» главным образом для стабилизации и стандартизации условий возбуждения, так как, имея наиболее низкие энергии ионизации, они снижают температуру дуги настолько, что другие элементы не могут уже существенно ее изменить. Кроме того, соединения щелочных металлов отличаются низкой температурой плавления и испарения, поэтому взятые в больших количествах эти вещества снижают температуру электрода и тем самым замедляют испарение пробы в большей мере, чем «третьи» элементы.

Разбавление необходимо при определении основных породообразующих элементов и для уменьшения реабсорбции их аналитических линий. Буфер, внутренний стандарт и пустую породу тщательно перемешивают с пробой в специальных механических смесителях или же вручную в ступках из твердого материала до получения однородной смеси из частичек диаметром $\sim 0,07$ мм.

Если, несмотря на разбавление и применение буфера, влияние валового состава образца на результат анализа все еще слишком велико, то пробы обрабатывают химически, что позволяет в большей степени приблизить их состав к составу эталонов. Для этого переводят определяемые элементы в другие соединения в самой пробе до введения в источник света (без изменения ее физического состояния) или же полностью растворяют пробу; в последнем случае применяют методы анализа растворов. При подготовке проб вводится «внутренний стандарт».

Большей частью химическая подготовка занимает много времени и к ней прибегают как к крайнему средству.

Источник света и приемы введения пробы. В «прямых» методах анализа применяются дуга и следующие способы введения проб: испарение из углубления одного или обоих электродов, нанесение пробы в количестве до 1 г тонким слоем на металлическую пластинку — электрод (как для анализа ферросплавов), вдувание порошка в пламя горизонтальной дуги переменного тока. При выборе условий возбуждения и испарения руководствуются теми же соображениями, что и в полуколичественном анализе.

Спектральный прибор. Для одновременного определения многих элементов с высокой чувствительностью пользуются приборами с большой дисперсией и разрешающей способностью, регистрирующими ультрафиолетовую область, где имеются наиболее интенсивные линии большинства элементов, например приборы ДФС-13, ДФС-18 и квантометр ДФС-10М.

Можно работать с приборами средней дисперсии для определения основных компонентов в разбавленных пробах и при использовании методов, основанных на фракционном разделении спектров различных компонентов, так как в обоих случаях снижается число одновременно регистрируемых линий.

Эталоны. Эталонами должны быть образцы исследуемой руды. Следует иметь комплект образцов, в которых содержание определяемого элемента последовательно изменяется в 2—3 раза и в 3—10 раз для полуколичественных анализов и измерено надежными (обычно химическими) методами. Для анализа относительно простых объектов можно использовать эталоны, полученные разбавлением пустой породой одного «головного» эталона, приготовленного из образца исследуемой руды с большим содержанием определяемых элементов. Когда надежного метода анализа нет, то «головной» эталон синтезируют, смешивая с пустой породой известные минералы определяемых элементов, наиболее характерные для исследуемых руд. Когда указанными способами создать эталоны невозможно, то готовят смеси соответствующих химических соединений определяемых элементов, имитирующие по составу анализируемую руду. Например, для анализа силикатных руд пустую породу заменяют смесью SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 и Na_2CO_3 , в которую входят в нужных количествах соли или окислы определяемых элементов. Для того чтобы по минералогическому составу еще больше приблизить к пробам синтетические эталоны, их выдерживают при высоких температурах, спрессовав предварительно в таблетки под давлением, а затем снова дробят и стирают.

Когда невозможно подобрать природные эталоны, а порошковые синтетические эталоны не обеспечивают необходимую точность, пользуются «методом добавок». Если же и в этом случае результаты анализа неудовлетворительны, то используются методы анализа растворов с применением жидких синтетических эталонов.

Анализ чистых материалов

Рассмотрим некоторые аналитические приемы исследования состава примесей в особо чистых металлах (Cu, Zn, Ni, Co, W, Mo и др.) и их соединениях, в атомных материалах (U, Th, Tm), полупроводниковых материалах (Si, Ge) и чистых реактивах.

Общее содержание всех примесей в указанных веществах не превышает $10^{-3}\%$. Некоторые из чистых веществ дороги и дефицитны и на их анализ нельзя расходовать более нескольких миллиграммов. Следовательно, методики определения примесей должны отличаться не только высокой относительной чувствительностью, но и высокой абсолютной чувствительностью.

При анализе чистых материалов необходимо пользоваться резонансными линиями. Чувствительность метода спектрального анализа ограничивается тем, что в спектрах проб неизбежно появляется фон (а иногда и линии других элементов), мешающий выявлению резонансных линий; спектральные приборы имеют ограниченную светосилу, а приемники света — ограниченную

чувствительность. Поэтому приходится применять, во-первых, особые способы регистрации и измерения линий, которые позволяют более точно оценивать их весьма малые интенсивности на мешающем фоне, и, во-вторых, способы более эффективного использования имеющегося количества пробы в источниках света, позволяющие увеличить концентрацию возбужденных атомов.

Здесь рассматриваются лишь некоторые приемы анализа чистых материалов с дугой и искрой в воздушной атмосфере или с разрядом в полой катод без обогащения и с предварительным обогащением проб.

Чувствительность без обогащения составляет $10^{-3} - 10^{-5}\%$ в зависимости от свойств основного компонента и примеси, а с обогащением до $10^{-6} - 10^{-9}\%$ в зависимости от способа извлечения примесей из пробы.

Относительная ошибка анализа при указанных концентрациях 30% и более вследствие того, что малые интенсивности линий измеряются с большой относительной погрешностью, малые примеси распределяются в материалах неравномерно. Для увеличения чувствительности применяются способы усиления испарения пробы, которые часто приводят к ухудшению воспроизводимости интенсивности аналитических линий.

Анализ без обогащения. Проба в виде стержневых электродов. В качестве источника света используются дуга постоянного тока, активированная дуга переменного тока или прерывистая дуга для анализа легкоплавких металлов при больших токах. Метод пригоден для анализа металлов с относительно простыми спектрами при условии, что примеси распределены равномерно и приготовление литых эталонов практически осуществимо. В противном случае применяют чувствительные методы анализа растворов (см. стр. 263). Чувствительность определения примесей в чистом алюминии составляет $10^{-4}\%$, в свинце до $10^{-6} - 10^{-4}\%$, в меди, серебре, кальции, олове, золоте и висмуте до $10^{-3} - 10^{-4}\%$.

Конденсированная искра в атмосфере аргона позволяет определять трудновозбудимые элементы по их резонансным линиям.

Фракционное испарение из капли расплава. Этот способ заключается в том, что создается усиленное фракционное испарение примесей в дуге постоянного тока из большой навески при большой силе тока до 20 А. В таких условиях увеличивается концентрация атомов определяемых элементов в разряде и устраняются помехи от наложения линий основы и фона в спектре на чувствительные линии определяемых элементов. Чувствительность повышается примерно в 10 раз по сравнению с чувствительностью анализа проб в виде прутков.

Содержание определяемых примесей других металлов в железе, кобальте, никеле, меди составляет до $10^{-4} - 10^{-6}\%$.

Для анализа небольшие кусочки металла, листовой материал, стружку и металлический порошок либо предварительно окисляют, а затем прессуют в брикеты, либо брикетируют без предварительного окисления. Из слитков и прутков нарезают на токарном станке таблетки, которые окисляют в специальных камерах, где в атмосфере кислорода в течение нескольких секунд поддерживается дуговой разряд между образцом и подставным электродом. Подготовленную пробу до 0,5—1 г испаряют с торцевой поверхности одного или обоих электродов дуги.

Для стабилизации температуры пробы электроды охлаждают водой.

Легколетучие элементы предпочтительнее испарять с анода, а труднолетучие — с катода, где происходит так называемое катодное испарение, превосходящее в ряде случаев тепловое. Катодным испарением называют испарение материала катода под действием быстрых ионов, образовавшихся в разряде. Чувствительность увеличивается при анализе капли расплава за счет усиления испарения и диффузии примесей из глубины пробы на ее поверхность, откуда они поступают в разряд.

Спектры фотографируют только при интенсивном испарении определяемых элементов. Эталоны служат либо окисленные порошки, либо металлические стержни, из которых нарезают таблетки. Большей частью используются синтетические эталоны*.

Сжигание в канале угольных электродов дуги. 1. Прием сжигания в канале угольных электродов применяют для полного анализа примесей в металлах, их окислах и рудах с чувствительностью $10^{-3} - 10^{-5}\%$. Металлы, как правило, сначала окисляют, и в углубление электрода вводят порошок окислов. Синтетические эталоны составляют в виде смеси окислов определяемых элементов и основы. Таким способом анализируют несколько десятков чистых веществ: W, Mo, Ni, Cu, Pb и другие, определяя, в частности, кремний, редкоземельные металлы.

2. Метод фракционной возгонки применяется для анализа большого числа примесей в металлах с многолинейчатыми спектрами: W, Mo, V, Zr, U и т. д. При помощи термохимических реакций в канале электрода усиливают испарение примесей и задерживают поступление в разряд основного элемента. Таким способом устраняются «наложения» линий и уменьшаются помехи от фона, который регистрируется одновременно с аналитическими линиями. Пробу смешивают со спектрально чистым

* Головной эталон металла можно изготовить сплавлением заданного количества примесей с основой в условиях, исключающих их выгорание. Остальные эталоны получают разбавлением основы в тех же условиях.

угольным порошком для образования труднолетучих карбидов основных компонентов и добавляют серу, сульфиды, хлориды или фториды для образования легколетучих соединений определяемых элементов. В пробу вводят так называемый «носитель» — вещество, которое в малых количествах способствует испарению определяемого элемента, улучшает условия возбуждения его

линий в разряде и тем самым увеличивает чувствительность анализа.

Для повышения чувствительности определения легколетучих элементов применяют «камерные» электроды с глубоким и широким каналом (см. рис. VII-36, справа).

Испарение и возбуждение в полом катоде. Пробу в количестве до 50 мг вводят непосредственно в полость катода и подбирают такой разрядный ток, при котором примеси испаряются отдельно от основного компонента. Таким способом можно выделить

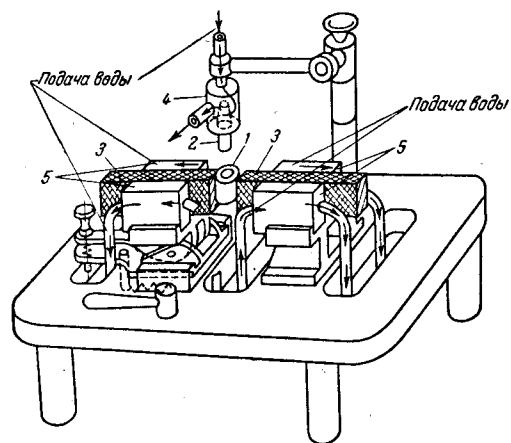


Рис. VII-39. Испаритель:

1 — стакан с пробой; 2 — стержень с конденсатом пробы; 3 — графитовые щетки; 4 — держатель; 5 — полые держатели.

металлические примеси, галогены и газы из пробы и возбудить эти примеси в разряде. Относительная чувствительность этого метода анализа равна 10^{-3} — $10^{-5}\%$ при определении примесей в труднолетучем веществе, например в ZnO_2 .

Метод анализа, основанный на испарении и возбуждении в полом катоде, отличается от других методов большой абсолютной чувствительностью, так как пробы используются более экономно, чем в дуге или в искре. С полым катодом можно анализировать пробы массой всего лишь несколько миллиграммов.

Анализ с предварительным обогащением. Отгонка примесей. Для надежного одновременного отделения от основного компонента сразу многих примесей применяются испарители различных типов; один из них изображен на рис. VII-39.

Графитовый стакан 1 с пробой зажимают между двумя графитовыми щетками 3, к которым подведено напряжение от понижающего трансформатора мощностью 5 кВт. Стакан с пробой разогревают током. Полые держатели 5 щеток охлаждают проточной водой. Испарившиеся компоненты пробы конденсируются на торцевой поверхности стержня 2, который устанавли-

вают над стаканом с пробой, укрепив его специальным держателем 4. Конденсат обогащен определяемыми примесями по сравнению с исходной пробой и практически не содержит основы.

Стержни с конденсатом применяют как электроды источника света, наиболее подходящего для испарения и возбуждения выделенных примесей.

Метод испарения дает хорошие результаты, когда летучесть определяемых элементов больше летучести основы при температуре испарителя. Поэтому основной элемент заранее переводят в труднолетучее соединение. В исходную пробу добавляют внутренний стандарт, который испаряется вместе с примесями. Более полное разделение происходит при испарении в вакууме.

Отгонка основы. Химическими методами переводят основной компонент в летучее соединение и удаляют его нагреванием. Например, для анализа окиси кремния навеску обрабатывают фтористоводородной кислотой и отгоняют четыреххлористый кремний. Для анализа основного элемента, образующего летучие окислы, как, например, молибден, пробу предварительно окисляют и отгоняют окислы этого элемента. Состав концентрата примесей определяют методами анализа порошков (руд, чистых металлов).

Спектральные приборы, условия регистрации. При анализе чистых материалов спектры, как правило, фотографируют. Для прямого полного анализа металлов и других элементов со сложными спектрами и для анализа их соединений на большое число примесей нужны приборы с большой дисперсией и разрешающей способностью, с широкой областью спектра — 190—800 нм, например такие, как ДФС-8, ДФС-13. Если весь нужный диапазон длин волн не умещается на одну пластинку, необходимо последовательно фотографировать спектры проб по частям, изменяя настройку прибора, или пользоваться одновременно несколькими приборами, настроенными на разные участки спектра. Последний способ применяется в тех случаях, когда пробы недостаточно для многократных сжиганий в разряде. Если же основной компонент предварительно отделен, или его спектр не мешает определению примесей, или же число примесей невелико, берут приборы меньшей дисперсии, например такие, как ИСП-30, а для определения примесей, имеющих резонансные линии в видимой области, ИСП-51.

При равных дисперсиях следует предпочесть наиболее светосильный прибор, чувствительные и контрастные пластинки. Ширина щели и время экспозиции выбирают такими, чтобы почернение линии превышало почернение фона. Когда при оптимальном времени регистрации аналитических линий почернение слишком мало, на одно и то же место фотографируют по несколько спектров. Для увеличения точности измерения малых

почернений увеличивают экспонируемую площадь, для этого увеличивают высоту освещенного участка щели, а также увеличивают число параллельных опытов при достаточном количестве пробы (для увеличения надежности результата анализа). При увеличении освещаемой площади пластинки малые интенсивности регистрируются более надежно, поскольку при этом меньше сказывается неоднородность фотографической эмульсии.

Калибровочные графики. При анализе без обогащения почернение линии примеси близко к почернению фона и график $\Delta S - \lg C$ или $S - \lg C$ криволинеен, кроме того, фон может быть негомолотичен линии. Эти обстоятельства приводят к увеличению случайной ошибки анализа. Для построения таких графиков нужно иметь много эталонов. Чтобы сократить число необходимых эталонов и уменьшить случайные ошибки анализа, измеряют относительную интенсивность и строят графики в координатах $I_x/I_{ст} - C$ или $\lg(I_x/I_{ст}) - \lg C$.

Эталоны для анализа особо чистых материалов дефицитны, дороги, сложны в изготовлении, поэтому их необходимо экономить. С этой целью пользуются «постоянными» графиками, и только для анализа наиболее простых и дешевых материалов применяют «метод трех эталонов».

Эталоны. Требования к эталонам и принципы их приготовления те же, что в анализе руд (см. стр. 255). Для анализа чистых материалов применяют большей частью синтетические эталоны, поскольку не имеется достаточно чувствительного метода определения примесей в анализируемых материалах, позволяющего отобрать необходимые образцы и эталонировать их. Имеет значение и то, что в таких материалах примеси распределены неравномерно, а исходные материалы дороги.

Приготовление синтетических эталонов затрудняется тем, что при сплавлении происходит неучитываемое испарение примесей и отсутствуют достаточно чистые основные элементы. Основной материал для эталонов анализируют спектрально — «методом добавок».

В методах анализа без предварительного обогащения калибровочный график строят по спектрам эталонов, обработанных точно таким способом, как и пробы, и по нему определяют непосредственно искомую концентрацию. В методах с обогащением для калибровки применяют эталоны, воспроизводящие состав обогащенных проб, поэтому результат, найденный по графику, следует разделить на коэффициент обогащения.

Анализ газовых смесей

Спектральный анализ применяют для контроля производства чистых газов и газовых смесей, анализа газа в готовых электро-

вакуумных изделиях, анализа атмосферного воздуха и изучения состава воздуха, выдыхаемого животными, и т. д.

Точность и чувствительность анализа газовых смесей снижаются следующими обстоятельствами. 1. В электрических разрядах при малых давлениях (см. стр. 198) практически всегда элементы с более низкими энергиями ионизации очень сильно снижают интенсивность линий остальных компонентов, и интенсивность линий всех компонентов в большой, но в разной степени, зависит от силы тока и давления газа в разрядной трубке.

2. Состав пробы и ее давление при разряде изменяются от того, что стенки и электроды трубки избирательно поглощают компоненты смесей и выделяют поглощенные газы, которые не удается удалить при подготовке ее к анализу.

3. Резонансные линии инертных газов, кислорода и азота лежат в вакуумном ультрафиолете.

Спектральный анализ применяют для исследования простых двух- и трехкомпонентных смесей. Ниже приведены некоторые смеси, анализ которых не вызывает особых затруднений:

Исследуемый газ	Определяемые компоненты, %
$N_2 + CO_2$	CO_2 (0,5—30); N_2 (0,5—25)
N_2	H_2 (0,1—10); Ar (0,1—20)
Ar	N_2 (0,001—0,1)
Ne	Ar (1,5—10); He (0,1—15)
He	N_2 (0,0002—0,1); Ar (1,5—10)
He + Ne	Ne (18—75)
H_2	Ne (0,05—3)

Измерение концентрации по интенсивности линий. Очевидно, что при анализе газовых смесей коэффициенты a и b в формуле Ломакина — Шейбе (VII-13) большей частью непостоянны (даже в отсутствие реабсорбции) и зависят от содержания самого определяемого элемента и сопутствующих элементов. Если смесь состоит из элементов А и В, у которых энергии ионизации $E_{и,А} < E_{и,В}$, то интенсивность линии I_B увеличивается быстрее его концентрации и графики в координатах $\lg I_B - \lg C_B$ и $\Delta S_{BA} - \lg C_B$ искривляются по мере увеличения C_B .

Для анализа тройных смесей влияние и разбавляющее действие компонентов учитываются при помощи семейства калибровочных графиков. Например, пусть смесь состоит из элементов А, В, С и $C_B \ll C_A$; при этом элемент В практически не влияет на А, но влияет на С, изменение концентрации элемента С в равной степени влияет на А и В. Тогда отношение C_B/C_A измеряется по графику $I_B/I_A - C_B$ без учета влияния элемента С,

а для его определения составляется семейство графиков в координатах $I_C/I_A - C_C$ с параметром C_B . Сначала определяется C_B , а затем C_C по соответствующему графику.

Отбор и подготовка проб. Для оперативного контроля получения чистых газов проб, периодически отбирают из очистительных колонок малыми порциями в разрядную трубку, присоединенную к вакуумному насосу, или же пропускают через

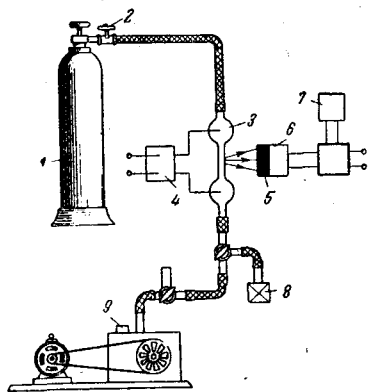


Рис. VII-40. Схема установки для определения азота в потоке аргона:

1—баллон с аргоном; 2—сильфонный вентиль; 3—разрядная трубка; 4—блок питания разряда; 5—оптический фильтр; 6—фотоэлектронный умножитель; 7—измерительный прибор; 8—манометр; 9—насос.

трубку непрерывным потоком при давлениях в десятки или сотни мм рт. ст., возвращая, в случае необходимости, в технологический процесс. В поточном методе снижаются ошибки анализа от взаимодействия трубки с пробой во время разряда. Мешающие «третьи» компоненты удаляют поглотителями перед отбором газа в трубку.

Схема поточного анализа аргона для определения азота показана на рис. VII-40. Для анализа готовой продукции металлические или запаянные стеклянные баллоны с газом присоединяются к вакуумной установке. Если необходимо экономить газ, то отбирают в трубку отдельные небольшие порции и создают разряд в неподвижном газе. При этом применяют более совершенные вакуумные насосы, позволяющие откачивать газ перед каждым наполнением пробой до давления 10^{-5} — 10^{-6} мм рт. ст.; для очистки от следов предыдущей пробы перед измерениями трубку промывают исследуемой смесью. Влияние «третьих» компонентов устраняется добавкой газа «буфера» с малым потенциалом ионизации. Когда содержание определяемой примеси меньше предела чувствительности метода, то пробу обогащают, например, электрофорезом, т. е. разделением компонентов газовой смеси постоянным током. При этом элементы с более низкими энергиями ионизации концентрируются у катода, например в смеси $Ag + He$ газ обогащается аргоном. Обогащенной смесью наполняют аналитическую трубку под необходимым давлением.

Для определения состава газа в готовых изделиях (например, в неоновых сигнальных лампах) их разбивают под вакуумом и собирают газ в рабочую трубку под необходимым давлением.

В тех случаях, когда это допускает конструкция исследуемого изделия, в нем самом создают подходящие разрядные условия; такие анализы имеют малую точность и чувствительность.

Источник света. Большей частью используется высокочастотный разряд или тлеющий разряд переменного тока.

Конструкцию разрядной трубки, давление газа и другие условия подбирают в зависимости от энергий возбуждения и ионизации основных и определяемых компонентов.

При определении малого количества легковозбудимого газа в трудновозбудимом применяют широкие трубки (1 см) и давление увеличивают до 1—10 мм рт. ст. и, наоборот, при определении трудновозбудимого компонента в легковозбудимом газе — узкие трубки при малых давлениях. Как правило, нет единых условий разряда для определения с высокой чувствительностью одновременно более двух элементов.

Спектральные приборы. Для контроля производственных процессов применяют фотоэлектрические одно- или многоканальные приборы — дисперсионные или с оптическими монохроматическими фильтрами. Последние, имеющие относительно широкую полосу пропускания, позволяют, например, разделять молекулярные полосы N_2 от участка линейного спектра аргона при анализе смеси $Ag + N_2$. Для лабораторных исследований применяются также спектрографы.

Поскольку наиболее чувствительные линии лежат в области, не доступной для регистрации обычными приборами, то выбирают спектральные приборы в зависимости от длины волны и интенсивности аналитических линий, заменяющих резонансные и лежащие в видимой и ультрафиолетовой области. Так как они менее интенсивны, то приборы должны быть более светосильными.

Эталон. Аппаратуру калибруют по заранее приготовленным газовым смесям, хранящимся в баллонах, либо по смесям, приготовленным непосредственно на вакуумной установке перед анализом из спектрально чистых компонентов. Такой прием используется, когда от длительного хранения состав газовой смеси изменяется.

Анализ жидких проб

Фотометрия пламени (метод пламенной фотометрии). Этот метод применяется для количественного анализа биологических объектов, воды и производственных растворов, а также ряда технических материалов и руд с переводом их в раствор, когда «прямые» методы недостаточно точны.

Вариант метода с применением низкотемпературного пламени пропан — воздух отличается высокой чувствительностью

определения в растворах элементов 1-й и 2-й группы. Для щелочных металлов чувствительность определения составляет 10^{-8} — $10^{-4}\%$ (или 10^{-6} — $5 \cdot 10^{-8}$ мкг/мл) (табл. VII-3). Ошибка анализа однотипных проб, как правило, не превышает 1—2%. На одно измерение расходуется около 1 мл раствора.

Таблица VII-3. Чувствительность методов атомно-абсорбционного анализа и фотометрии пламени
(предельные концентрации, мкг/мл)

Элемент	Фотометрия пламени	Атомно-абсорбционный анализ	Элемент	Эмиссия	Абсорбция
B	0,1	15	As	2,2	0,5
Sm	0,6	5	Au	5	0,05
Ce	10	—	Be	0,08	0,003
La	1,0	80	Bi	6	0,02
Na	0,0001	0,005	Ni	0,6	0,02
Sr	0,004	0,02	Co	0,2	0,05
Sc	0,07	0,2	Fe	0,1	0,02
Nb	1	20	Mg	0,04	0,003
Li	0,00003	0,005	Sr	110	4
Th	150	—	Pt	10	0,5
Cs	0,065	0,05	Rh	0,3	0,03
			Se	—	1,0
			Si	12	0,2

Применяя высокотемпературные и восстановительные пламена, можно определять, например, редкоземельные и переходные элементы, элементы со средними энергиями возбуждения, а также элементы, образующие прочные окислы (см. стр. 199). Случайная ошибка анализа однотипных проб с этим пламенем больше, чем с более спокойным холодным пламенем.

Метод пламенной фотометрии характеризуется заметным влиянием «третьих» элементов на результат анализа, что непосредственно связано с неполной диссоциацией в источнике света компонентов пробы. В таких условиях могут происходить обменные реакции между соединениями компонентов горючей смеси, «третьего» элемента и определяемого элемента. При этом последний может перейти в более прочное или же в менее прочное соединение. В первом случае «третий» элемент уменьшает концентрацию свободных атомов определяемого элемента, во втором — увеличивает ее. В пламени возможен также и обмен электронами между атомами и ионами двух элементов с низкими энергиями ионизации, что также ведет к изменению концентрации их атомов в источнике света. Другим источником ошибок, связанных с влиянием «третьих» элементов, является зависимость размера капель аэрозоля, скорости их испарения в пламени и производительности распылительного устройства от состава раствора.

К числу достоинств метода следует отнести высокую воспроизводимость результатов анализа по сравнению с методами, в которых применяется дуга или искра.

Для пламенного анализа применяют спектрофотометры промышленного производства или лабораторные установки; они состоят из спектрального прибора, атомизатора и блока фотоэлектрического приемника света со схемой регистрации и измерения интенсивности.

Спектрометры. Имеются приборы двух типов:

1. Специализированные приборы с монохроматическими светофильтрами, горелкой для пламени пропан — воздух. Они предназначены для одновременного или последовательного определения не более двух-трех щелочных и щелочноземельных элементов.

2. Приборы широкого назначения, имеющие монохроматор, сменные горелки для разных пламен, фотографические приемники света и соответствующие схемы регистрации. Приставки для пламенного анализа придают к атомно-абсорбционным спектрофотометрам (см. стр. 271).

В фильтровом приборе (рис. VII-41) переход от одной линии к другой осуществляется путем замены светофильтров. Такие приборы светосильны, поэтому в них применяются фотоэлементы. Схемы регистрации в зависимости от конструкции прибора позволяют измерять абсолютные или относительные значения мгновенной интенсивности аналитических линий. Способ измерения относительной интенсивности состоит в следующем: каждая из двух сравниваемых линий выделяется и регистрируется своим светофильтром 2 и 2' и своим фотоэлементом 3 и 3', которые подсоединены к одному потенциометру 6. Изменяя сопротивление 7 и 7', добиваются того, чтобы ток от фотоэлемента 3 и 3', регистрируемый гальванометром 8, был равен нулю. В зависимости от соотношения интенсивности сравниваемых линий нулевое значение тока достигается при различных положениях движка потенциометра 6. Его положение отсчитывают по шкале. Отсчет (n) пропорционален отношению сравниваемых интенсивностей.

Пламенный фотометр с монохроматором схематично показан на рис. VII-42. Прибор позволяет производить только поочередную регистрацию разных линий. Переход от одной линии к другой осуществляется поворотом призмы или дифракционной

решетки. Для регистрации применяется один фотоумножитель, включенный в схему, измеряющую усредненное значение абсолютной интенсивности или же мгновенное ее значение в зависимости от конструкции прибора.

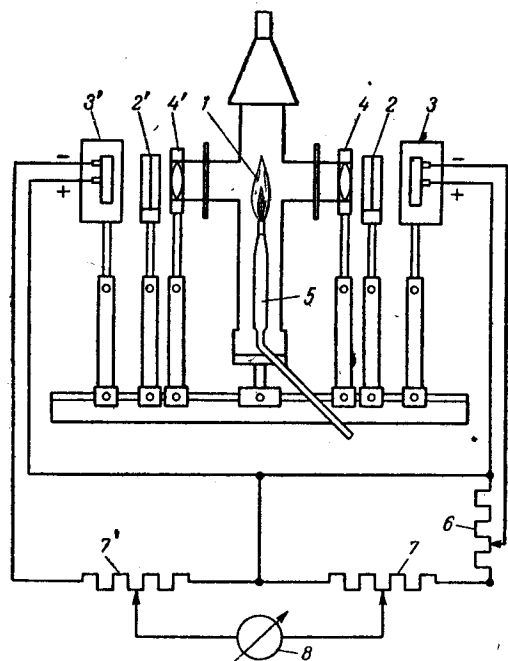


Рис. VII-41. Схема пламенного фотометра со светофильтрами для измерения отношения интенсивностей двух линий:

1 — пламя; 2, 2' — светофильтры; 3, 3' — фотоэлементы; 4, 4' — осветительные линзы; 5 — горелка; 6 — потенциометр; 7, 7' — сопротивления; 8 — гальванометр.

Для того чтобы можно было измерить интенсивность фона, находящегося под линией, спектр сканируется в окрестности аналитической линии, т. е. при каждом замере интенсивности линии поворотом призмы или решетки выводятся последовательно на выходную щель участок с одной стороны линии, затем линия и участок спектра с другой стороны от нее. Вычисляется среднее значение двух таких показаний для фона, которое вычитается из показаний для линии.

Определение концентрации по интенсивности аналитических линий. При использовании метода «трех эталонов» калибровочные графики строят в координатах $n - C$ или $\lg n - \lg C$ (где n — отсчет по прибору); выбор коор-

динат производится экспериментально. При массовых анализах прибор калибруют перед и после измерения небольшой партии проб и пользуются усредненным графиком. *Постоянный график* строят в координатах $n/n_{\text{макс}} - C$ (где $n_{\text{макс}}$ — показание для эталона с наибольшей концентрацией определяемого элемента; n — показание для остальных эталонов). Отношение $n/n_{\text{макс}}$ меньше подвержено влиянию условий измерений — давления газа, его скорости и скорости распыления и другим, чем величина n .

При работе по методу добавок раствор пробы делят на две части. Одну из них разбавляют известным раствором определяемого элемента, другую разбавляют в такой же степени раствором, не содержащим определяемого элемента. Поэтому во втором растворе определяемый элемент составляет $C_x\%$, а в первом $(C_x + \Delta C)\%$. Если n_1 — показание прибора для раствора без добавки; n_2 — для раствора с добавкой определяемого элемента ΔC , то (в отсутствие реабсорбции):

$$\frac{C_x}{C_x + \Delta C} = \frac{n_1}{n_2} \quad \text{и} \quad C_x = \frac{\Delta C \cdot n_1}{n_1 - n_2}$$

Определив C_x , вычисляют искомую концентрацию C в пробе.

В методе добавок и при работе с калибровочными графиками пользуются показаниями для линий без фона, которые определяют по разности: $n_\lambda = n_{\lambda+\phi} - n_\phi$ (где $n_{\lambda+\phi}$ — отсчет на линии; n_ϕ — на соседнем участке спектра).

Щели спектрального прибора устанавливают такой ширины, чтобы отношение n_λ/n_ϕ было минимальным.

Подготовка раствора. Для более точных анализов с целью увеличить концентрационную чувствительность линии концентрированные растворы разбавляют, а разбавленные растворы концентрируют до содержаний, при которых интенсивность аналитических линий не менее чем в 5—10 раз превышает интенсивность на пределе чувствительности. В раствор добавляют «буфер», снижающий влияние «третьих» элементов на условия атомизации и возбуждения, для уменьшения степени ионизации определяемого элемента и стабилизации процесса распыления. Например, ионизация подавляется тем, что в раствор вводят в больших количествах элемент с еще более низким потенциалом ионизации, а влияние вязкости и поверхностного натяжения

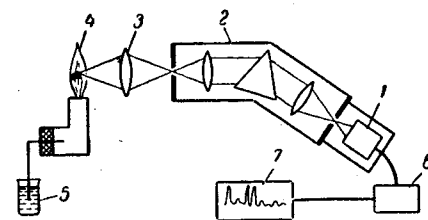


Рис. VII-42. Схема пламенного фотометра с монохроматором:

1 — фотоумножитель; 2 — монохроматор; 3 — осветительная линза; 4 — пламя; 5 — пробка; 6 — измерительная схема; 7 — самописец.

проб устраняется добавками некоторых органических растворителей.

Эталоны. Для анализа малокомпонентных разбавленных растворов применяются эталонные водные подкисленные растворы определяемого элемента; для анализа сложных и более концентрированных растворов — синтетические эталоны, воспроизводящие состав проб.

Анализ с введением пробы в электрический источник света. Приемы регистрации спектра и построения калибровочных графиков при анализе растворов с применением электрических источников света не отличаются от приемов анализа других объектов, поэтому остановимся только на способах введения пробы в источник света.

Нанесение раствора на торец электрода. Этот прием служит для определения состава примесей в металлах высокой чистоты, кислотах, маслах, шлаках, стеклах и других силикатах; состава сплавов, электролитов, биологических материалов, микроэлементов в почвах, в почвенных водах и других подобных объектах. Пробой смачивают один либо оба электрода дуги или искры. Искра применяется для определения труднозбудимых элементов, например хлора, который не возбуждается в дуге. Чаще используют графитовые или угольные электроды и реже пористые металлические — медные или серебряные, которые затачивают на плоскость. Предварительно температуру электрода доводят до 200 °С (нагреванием в печи или разрядным током). Горячие угольные электроды окунают в исследуемую жидкость или же раствор наносят на торец электрода микропипеткой по каплям (от 0,005 до 0,05 мл). Жидкая компонента испаряется, а электрод на небольшую глубину пропитывается сухим остатком, обогащенным определяемыми элементами. Для предотвращения значительного проникновения пробы в глубь электродов их предварительно обрабатывают полистиролом. На торцевой поверхности металлических электродов сухой остаток образует тонкую пленку.

Введение раствора в углубление угольного электрода. Электрод заполняют чистым угольным порошком, не содержащим определяемых элементов, и при помощи пипетки пропитывают его раствором. Затем электрод нагревают до высыхания порошка.

Анализ сухого остатка. Раствор пробы выпаривают до получения сухого остатка; остаток анализируют так же, как и другие порошкообразные образцы, например руду, минералы. Как правило, его испаряют из канала электрода или же при достаточном количестве пробы испаряют с движущегося электрода.

Введение раствора в пористый электрод. Электрод изготавливают из графита в виде стаканчика с тонким

пористым дном и устанавливают вертикально против нижнего электрода вниз дном. Жидкость подается в дуговой или искровой разряд. Пипетку вставляют так, чтобы она почти касалась дна стаканчика. Во время экспозиции часть раствора диффундирует через его дно и непрерывно поступает в разряд из тонкой поверхностной пленки, образующейся на нижней торцевой поверхности электрода. Точность анализа с пористым электродом больше, чем при использовании приемов, описанных выше.

Введение раствора в источник света на вращающемся дисковом электроде. Графитовый или металлический диск диаметром 20—25 мм и толщиной 2 мм устанавливают на горизонтальную ось и погружают его нижний край в исследуемый раствор. Против верхнего края установлен второй — медный или угольный электрод. Во время экспозиции диск поворачивается со скоростью 6 об/мин и увлекает на своем ободе тонкий слой жидкости. Поэтому в зону разряда непрерывно поступают новые порции пробы.

Источником света служит обычно искра, реже применяют прерывистую дугу переменного тока. Анализ с искрой более точен, однако при использовании дуги выше чувствительность анализа. Расход раствора составляет несколько миллилитров.

Подача пробы в разряд с поверхности электрода, погруженного в раствор. Для этого применяют так называемые фульгураторы. Наиболее простая модель фульгуратора показана на рис. VII-43. В нижнем угольном электроде просверлен узкий канал диаметром примерно 1 мм. Электрод вставлен в чашку с раствором, который по капилляру подается в разряд. При включенном источнике света раствор испаряется с торца электрода, куда непрерывно по каналу подается новая порция жидкости. Фульгураторы применяют для анализа разбавленных растворов.

Как и с дисковыми электродами, на анализ расходуется несколько миллилитров раствора. При переходе от одной пробы к другой фульгуратор промывают и заменяют электроды.

Введение пробы в виде аэрозоля непосредственно в зону возбуждения. Принцип способа такой же, как и в методах анализа с пламенами; его применяют совместно с так называемыми плазменными источниками света. Способ характеризуется малой ошибкой воспроизводимости.

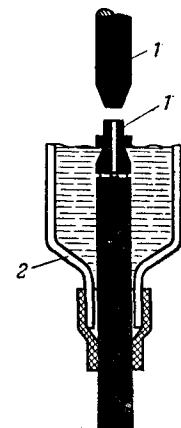


Рис. VII-43.
Фульгуратор
для введения
жидких проб
в дугу:
1 — угольный электрод;
2 — чашка с пробой.

§ 4. ПРАКТИКА АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО АНАЛИЗА РАСТВОРОВ

Метод атомно-абсорбционного спектрального анализа отличается высокой абсолютной и относительной чувствительностью. Метод позволяет с большой точностью определять в растворах около восьмидесяти элементов в малых концентрациях, поэтому он широко применяется в биологии, медицине (для анализа органических жидкостей), в геологии, почвоведении (для определения микроэлементов в почвах) и других областях науки, а также в металлургии для исследований и контроля технологических процессов.

По точности и чувствительности этот метод превосходит многие другие; поэтому его применяют при аттестации эталонных сплавов и геологических пород (путем перевода в раствор).

Чувствительность определения большинства элементов в водных растворах с пламенной атомизацией лежит в интервале от 0,005 до $n \cdot 10$ мкг/мл (т. е. от $5 \cdot 10^{-7}$ до $10^{-3} - 10^{-2} \%$): при этом расходуется от 0,1 до нескольких миллилитров раствора.

Ошибка воспроизводимости единичного измерения (коэффициент вариации) $\rho \leq 0,5\%$ при благоприятных условиях измерения. На каждое измерение интенсивности аналитической линии затрачивается, как правило, не более 30 с. Столь высокая воспроизводимость результатов анализа объясняется стабильностью пламенного атомизатора, а также и высокой точностью схем регистрации и измерения интенсивности аналитических линий в приборах, предназначенных для атомно-абсорбционного анализа*.

Существенные ошибки, связанные с изменением общей композиции проб, возникают лишь при анализе растворов сложного переменного состава; такие ошибки, как и в пламенной фотометрии, связаны с влиянием состава пробы на процессы атомизации, включая и распыление раствора.

Сравнение с эмиссионной пламенной фотометрией (см. табл. VII-3) показывает, что большая часть элементов определяется методом атомной абсорбции с более высокой или равной чувствительностью. По имеющимся данным с меньшей чувствительностью определяются, главным образом, щелочные и щелочноземельные элементы, у которых длина волны резонансных линий более 300 нм.

До разработки беспламенных способов атомизации область применения атомных спектров поглощения ограничивалась анализом растворов. Приемы беспламенной атомизации позволяют непосредственно анализировать порошковые и твердые пробы

* В пламенном эмиссионном анализе ошибка увеличивается вследствие погрешностей, возникающих на этапе возбуждения спектров.

малых размеров с абсолютной чувствительностью порядка $10^{-8} - 10^{-14}$ г в зависимости от элемента; по точности они уступают пламенным методам.

Для анализа по атомным спектрам поглощения созданы специализированные приборы — атомно-абсорбционные спектрофотометры разных типов. Лучшие из них измеряют усредненную интенсивность аналитической линии при помощи схем, которые

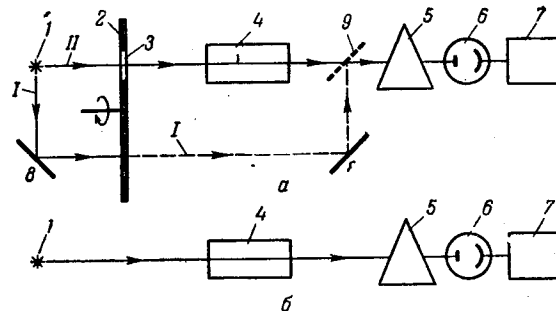


Рис. VII-44. Схемы двухлучевого (а) и однолучевого (б) спектрофотометров:

1 — первый луч; II — второй луч; 1 — источник света; 2 — диск-прерыватель; 3 — окно в диске; 4 — пламя; 5 — монохроматор; 6 — фотоэлектрический приемник света; 7 — электронная схема регистрации; 8 — поворотное зеркало; 9 — полупрозрачное зеркало.

позволяют практически исключить помехи от эмиссионного спектра пламени и заметно снизить ошибки, связанные с нестабильностями источника света и других узлов прибора.

В двухлучевом приборе (рис. VII-44, а) один луч от источника света проходит через пламя, а другой — обходит его; при помощи прерывателя — вращающегося диска 2 с отверстием 3 потоки I и II поочередно направляются в спектральный прибор, пропускающий только аналитическую линию; фотоумножитель попеременно регистрирует линию потока I и потока II. Более сложные приборы имеют два таких канала и позволяют по двухлучевой схеме измерить одновременно интенсивности двух линий. Вторая линия при соответствующем ее выборе может использоваться как внутренний стандарт интенсивности.

Прибор измеряет отношение $I_1/I_2 = I_0$ или $\lg(I_1/I_2) = \lg I_0$. Эти величины не зависят от колебаний интенсивности источника света, а также от характеристик измерительных схем. Когда в пламя введен раствор, то первый световой поток уменьшается до величины $I_1 e^{-ac}$ и прибор измеряет отношение $(I_1 e^{-ac}/I_2) = I = I_0 e^{-ac}$, тогда оптическая плотность равна $D = \lg I_0/I = 0,43 ac$ и зависит только от концентрации элемента в пробе (С).

Однолучевой прибор (рис. VII-44, б) измеряет «абсолютное» значение усредненной интенсивности; точность измерения оптической плотности у такого прибора теоретически меньше, чем у двухлучевого. Фотоэлектрические сигналы от линии усредняются измерительными схемами за 10—30 с.

Для того чтобы собственное излучение пламени не мешало измерению абсорбции, излучение источника модулируют, прерывая его с определенной частотой механическим способом (как в двухлучевой схеме) или питают лампу переменным током необходимой частоты.

Излучение пламени, как и других источников света, непостоянно, и его интенсивность колеблется с частотами от звуковых до частот порядка килогерца в зависимости от применяемых горелок и горючих смесей. Схемы регистрации настраивают таким образом, чтобы они измеряли только частоты, отличающиеся от частот пламени, а излучение источника света модулируют с частотой, которую регистрирует схема.

Для работы с холодными пламенами модуляция обязательна, так как интенсивность получения этих пламен не мешает анализу.

Калибровка прибора. В наиболее автоматизированных приборах измерительные схемы вычисляют поглощение и выдают результат анализа на печатающем устройстве или цифровом вольтметре. Калибровка периодически проверяется по эталонам и при необходимости корректируется. Более простые приборы измеряют прозрачность, поглощение раствора в процентах либо оптическую плотность D раствора. Приборы с еще более простой измерительной схемой дают интенсивность аналитической линии (в условных единицах), по которой затем вычисляют оптическую плотность пламени или поглощение в процентах на длине волны аналитической линии.

Калибровочные графики. При помощи эталонных растворов строят графики в координатах D — C или поглощение — C в зависимости от того, какой из них ближе к линейному на интервале определяемых концентраций. При больших содержаниях концентрационная чувствительность падает, потому что вместе с полезным излучением регистрируется свет, рассеянный в спектральном приборе; при больших оптических плотностях он дает заметное преувеличение измеряемой интенсивности на длине волны аналитической линии. Другой причиной снижения концентрационной чувствительности может быть уширение линий поглощения по мере увеличения концентрации определяемого элемента. Спад чувствительности при малых концентрациях объясняется потерей света при рассеянии на несгоревших частичках аэрозоля, которая сравнима в этом случае с истинным поглощением; кроме того, имеет место ионизация определяемых элемен-

тов, которая снижает концентрацию поглощающих атомов, увеличиваясь по мере уменьшения концентрации определяемого элемента в пламени.

Спектральный прибор. Анализатор широкого назначения имеет монохроматор высокого качества (в котором практически нет рассеянного света) с областью спектра 190—700 нм и с дисперсией от 0,6 до нескольких единиц нм/мм . Для определения сразу двух элементов устанавливают два спектральных прибора. Обычно монохроматор построен по схеме Черни — Тернера. В приборах некоторых фирм второй монохроматор заменен набором взаимозаменяемых интерференционных светофильтров.

Источник света. Большей частью пользуются лампами с полыми катодами простыми или же многокомпонентными из двойного или тройного сплава для определения нескольких элементов (например, из латуни для определения меди и цинка, из кобальта для определения железа, никеля и кобальта). При работе с одноканальным прибором производится последовательное определение элементов. Если имеются многокомпонентные лампы, то для определения достаточно лишь выводить поочередно на выходную щель линии всех элементов; если же катоды однокомпонентны, то для последовательного определения нескольких элементов следует заменять лампы. Лампы питаются от источника постоянного или переменного тока в зависимости от способа модуляции.

Атомизаторы. Пламенные атомизаторы имеют сменные горелки для работы с разными горючими смесями в зависимости от определяемого элемента. Конструкция атомизаторов позволяет перемещать пламя относительно просвечиваемого пучка света для выбора в каждом конкретном случае зоны, где происходит наибольшее поглощение аналитической линии и снижаются ошибки анализа от взаимных влияний и от нестабильности пламени.

Редкоземельные элементы, алюминий, вольфрам, молибден, кремний и другие элементы, образующие прочные окислы, атомизируют в пламени ацетилен — закись азота; для определения элементов Cu, Zn, Pb, Fe, Mn, Mg и других подобных применяется ацетилен — воздушное пламя или же пропан — воздушное пламя. При этом расход газовой смеси и относительную концентрацию компонентов подбирают опытным путем в зависимости от свойств определяемого элемента и от общего состава пробы.

Беспламенный метод атомизации с использованием графитовой кюветы. Кювета представляет собой электрически нагреваемую графитовую трубку. Анализируемое вещество наносят на торец электрода, который вставляют в полость кюветы через поперечное отверстие в середине трубки. Диаметр полости 0,5 см, а ее длина 5 см. Между электродом с пробой и другим электродом, установленным под кюветой, зажигают мощную дугу

постоянного тока. При этом происходит быстрое испарение пробы, продолжающееся всего лишь несколько секунд. Проба в виде атомизированного вещества сконцентрирована в полости кюветы, которую просвечивают источником резонансного излучения.

Подготовка проб к анализу. Способы подготовки пробы и эталонов к анализу в атомно-абсорбционном методе аналогичны используемым в атомно-эмиссионном пламенном анализе. Следует добавить только, что при разбавлении проб необходимо учитывать, что точность измерения оптической плотности зависит от ее значения. Ошибка минимальна при оптической плотности от 0,2 до 1—2. Поэтому желательно разбавлять растворы до концентраций, при которых оптическая плотность $D > 0,3$ и не превышает 1—2 единицы; при этом учитывается, что пробы должно хватать на 2—3 параллельных замера, по которым выводится результат каждого определения.

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

§ 5. АППАРАТУРА

Источники возбуждения

Рентгеновская трубка. Трубка (рис. VII-45) находится под высоким вакуумом $10^{-4} - 10^{-6}$ мм рт. ст. и имеет два электрода, на которые подается постоянное высокое напряжение в десятки киловольт от стабилизированного источника мощностью до 5 квт. Через трубку пропускают ток 30—100 мА. Катод 2 трубки накален током от особого источника и испускает электроны, которые разгоняются приложенным электрическим полем.

При соударении с анодом 1 каждый электрон теряет значительную часть своей кинетической энергии. Некоторая ее доля испускается в виде рентгеновского кванта, так называемого тормозного рентгеновского излучения; остальная энергия $E_{\text{ост}}$ расходуется на нагревание анода и ионизацию его атомов. Часть рентгеновских квантов выходит из трубки через окошко 3. Если вся кинетическая энергия электрона перешла в излучение, то $E_{\text{ост}} = 0$, при этом испускается квант тормозного излучения $h\nu = E$. В тормозное излучение переходит любая доля кинетической энергии электрона; поэтому трубка испускает непрерывный тормозной спектр с коротковолновой границей $\lambda_0 = c/\nu = ch/E$ (где E — энергия электронов). Распределение интенсивности в пределах этого спектра имеет максимум, соответствующий некоторой энергии $E < V$ (где V — напряжение на трубке), т. е. на длине волны $\lambda > (ch/V)$. Общая интенсивность тормозного излучения растет с увеличением анодного тока трубки при данном V и регулируется накальным током катода и

напряжением, подаваемым на трубку. Трубка испускает кроме тормозного и характеристическое излучение материала анода, состоящее из линий первичных спектров его атомов. Электронный пучок собирается на поверхности анода благодаря особой форме катода и при помощи специальных фокусирующих деталей. Для локального анализа фокусировка пучка на аноде делается особенно точной. Рентгеновские трубки охлаждают проточной водой, чтобы уменьшить разрушение анода под действием электронного пучка.

Для анализа по первичным спектрам образец помещают на анод — медный или алюминиевый и применяют разборные трубки, которые подсоединены к вакуумной системе и откачиваются во время измерений. Чтобы сменить образец, прекращают откачку и вскрывают трубку.

Интенсивные линии первичного спектра получаются тогда, когда напряжение между электродами V примерно в 3 раза больше энергии возбуждения E_m атома с некоторого уровня ($V/E_m \geq 3$).

Спектры флуоресценции возбуждаются излучением трубок с анодом из материала, испускающего характеристическое излучение на длине волны, меньшей длины волны края поглощения определяемого элемента, и не испускающего его характеристических линий, или трубок, испускающих тормозное излучение.

Обычно аноды рентгеновских трубок имеют вольфрамовую мишень, являющуюся источником возбуждающего излучения. Через окошко этих трубок выходит широкий пучок рентгеновского излучения, который направляется на образец, имеющий площадь в несколько квадратных сантиметров. Спектры поглощения исследуют с такими же трубками, но для анализа по скачку поглощения должны в спектре трубки быть длины волн $\lambda_1 > \lambda_{\text{край}} > \lambda_2$.

Радиоактивные источники. Такие источники менее интенсивны, чем рентгеновские трубки, и их применяют в более светосильных, так называемых бескристалльных, приборах. Источник состоит либо из одного только иллучателя, например долгоживущего изотопа, испускающего γ -кванты низкой энергии, либо из долгоживущего изотопа, излучающего β - и γ -частицы большой энергии, и мишени — вещества, испускающего характеристические линии своего рентгеновского спектра под действием иллучателя. Материал мишени выбирается в зависимости от номера определяемого элемента пробы. Для возбуждения наиболее тяжелых элементов, например, подходит γ -излучение изотопа ко-

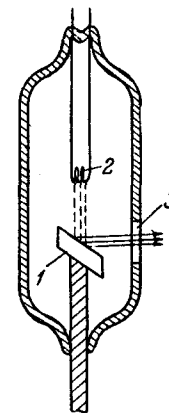


Рис. VII-45. Схема рентгеновской трубки:

1 — анод; 2 — катод;
3 — выходное окно.

бальта ^{57}Co , а для возбуждения элементов с $Z \leq 23$ — изотопа железа ^{55}Fe .

К числу наиболее распространенных комбинированных источников на основе β -излучения относится источник с изотопом водорода ^3H и циркониевой мишенью, а на основе γ -излучения — источник с изотопом туллия ^{170}Tm и сменными мишенями.

Детекторы (приемники излучения). Детекторами служат газоразрядные, сцинтилляционные счетчики или специальная фотографическая эмульсия, нанесенная на пленку. Фотографическая регистрация применяется, главным образом, в исследовательской работе при изучении широкой области спектра, в том

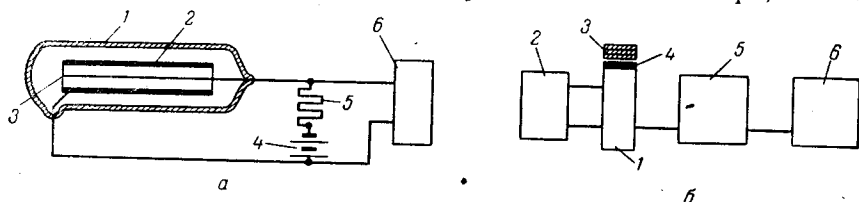


Рис. VII-46. Приемники излучения:

а — счетчик Гейгера—Мюллера; 1 — стеклянная колба; 2 — цилиндрический катод; 3 — анодная нить; 4 — источник высокого напряжения; 5 — сопротивление; 6 — измерительное устройство; б — сцинтилляционный счетчик; 1 — фотоэлектронный умножитель; 2 — источник постоянного высокого напряжения; 3 — фосфоресцирующий кристалл; 4 — фотокатод; 5 — усилитель; 6 — измерительная схема.

числе для его расшифровки. Фотометрические особенности фотоэмульсий и соответствующие способы измерения интенсивности излучения рассматривались выше.

Счетчик Гейгера—Мюллера (рис. VII-46, а). В стеклянной колбе 1, наполненной газом под давлением 10—20 мм рт. ст., имеются два электрода: металлический цилиндр 2 — катод и по его оси металлическая нить 3 — анод. Источник высокого напряжения 4 создает постоянное электрическое поле между нитью и цилиндром. Счетчик подключен к измерительной схеме б.

Рентгеновский квант, попавший в счетчик, ионизует газ; образовавшиеся свободные электроны ускоряются электрическим полем в направлении анода и производят дополнительную ионизацию, высвобождая новые электроны. Число ионизаций быстро нарастает на пути от катода к аноду. Таким образом, каждый рентгеновский квант образует лавину электронов, которая приводит к кратковременной вспышке самостоятельного электрического тока (разряда) в счетчике. От этого на сопротивлении 5 возникает импульс напряжения, поступающий в измерительную схему б. Она дает показания, пропорциональные общему числу квантов, попавших в счетчик за все время регистрации. Амплитуда импульса не зависит от энергии кванта.

Пропорциональный счетчик. Этот детектор имеет аналогичную конструкцию, но отличается от предыдущего тем, что амплитуда импульса напряжения на балластном сопротивлении 5 пропорциональна ионизации, создаваемой рентгеновским квантом (в результате особого подбора газового наполнения и напряжения между нитью и цилиндром). Ионизация, в свою очередь, тем больше, чем больше энергия кванта. Поэтому амплитуда напряжения импульса пропорциональна частоте (энергии) регистрируемого кванта, а следовательно, обратно пропорциональна его длине волны. Общее число зарегистрированных импульсов данной амплитуды напряжения пропорционально числу соответствующих квантов, попавших в счетчик в единицу времени, и продолжительности измерения.

Счетчик сцинтилляционный (рис. VII-46, б). Этот детектор состоит из фотоумножителя 1 и пластинки фосфоресцирующего кристаллического вещества 3 (например, иодида натрия, нафталина), вплотную прилегающей к фотокатоду 4. Рентгеновский квант вызывает в кристалле кратковременную вспышку света, которая выбивает из фотокатода электроны, отчего в электрической цепи фотоумножителя возникает импульс тока. Его усиливает устройство 5; усиленный сигнал измеряется электронной схемой б.

Амплитуда импульса тем больше, чем ярче световая вспышка кристалла, которая, в свою очередь, пропорциональна энергии, а следовательно, частоте рентгеновского кванта и обратно пропорциональна его длине волны: $A \sim 1/\lambda$. Число вспышек за время наблюдения пропорционально числу рентгеновских квантов, попавших в кристалл.

Счетчики сцинтилляционный и пропорциональный позволяют разделять излучение компонентов пробы без спектрального прибора, разделяя импульсы, имеющие разные амплитуды, и при этом непосредственно измерять интенсивность отдельных линий по числу ее импульсов. Для этого применяются так называемые электронные амплитудные анализаторы.

Счетчики Гейгера—Мюллера, пропорциональный и сцинтилляционный, мало чувствительны к излучению с длиной волны больше 10 \AA , т. е. к линиям характеристического спектра легких элементов с атомным номером меньше 12; при этом сцинтилляционный счетчик более чувствителен к коротковолновому излучению, чем другие два детектора.

Спектральные приборы

Дифракционные приборы. Принцип действия прибора поясняет рис. VII-47. Пучок рентгеновского излучения сложного спектрального состава падает на кристалл под углом скольжения θ к его атомным плоскостям MN , при этом, отражаясь от них в

направлении $\theta' = \theta$, распространяется пучок монохроматического излучения с длиной волны λ , которую можно определить по формуле Брэгга:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

где n — целое число, указывающее порядок спектра (или порядок дифракции);

d — расстояние между кристаллическими плоскостями.

Потоки с длинами волн, не удовлетворяющими формуле Брэгга, рассеиваются кристаллом во всех направлениях и частично им поглощаются. Обычно применяют плоские кристаллы размером приблизительно $20 \text{ мм} \times 40 \text{ мм} \times 1 \text{ мм}$ из кварца, фторида лития и некоторые синтетические кристаллы.

В зависимости от так называемого угла скольжения пучка рентгеновских лучей $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_k$ выделяются разные монохроматические составляющие с длинами волн $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_k$ удовлетворяющие условиям:

$$n\lambda_1 = 2d \sin \theta_1$$

$$n\lambda_2 = 2d \sin \theta_2$$

$$n\lambda_k = 2d \sin \theta_k$$

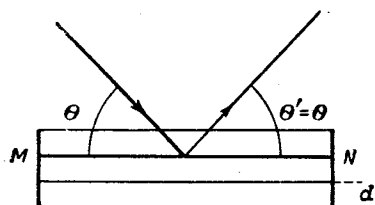


Рис. VII-47. Отражение рентгеновских лучей от плоскости кристаллической решетки.

жаются» лучи разных длин волн. Для рентгеновского анализа кроме плоских применяются изогнутые кристаллы с таким радиусом кривизны, чтобы закон Брэгга соблюдался при падении на них расходящихся пучков лучей. Кристаллы для спектральных приборов называют кристалл-анализаторами.

Спектрометр с одним плоским кристаллом для флуоресцентного анализа (рис. VII-48, а). Первичное рентгеновское излучение, выходящее из трубки 1, расходящимся пучком падает на исследуемый образец 2, установленный под углом к оси пучка. Образец испускает вторичное рентгеновское излучение в различных направлениях; часть его попадает в первый коллиматор 3, состоящий из параллельных металлических пластин (или концентрических цилиндров, расположенных на равных расстояниях друг от друга). Коллиматор пропускает только лучи, параллельные и почти параллельные плоскостям пластин (или образующих цилиндров). Чем меньше зазор между поверхностями коллиматора и чем он длиннее, тем ближе к параллельному выходящий пучок. Параллельный пучок вторичного рентгеновского излучения падает на кристалл-анализатор 4 под выбранным углом «скольжения» θ .

Аналогично, в зависимости от расстояния d между атомными плоскостями кристалла MN , при том же угле скольжения «отра-

Пучок «отраженного» монохроматического излучения направляется на детектор излучения 6. Обычно между ним и кристаллом устанавливают второй коллиматор 5, чтобы устранить влияние излучения, рассеянного кристалл-анализатором; детекторы подключены к электронным регистрирующим устройствам.

Спектрометр с одним кристаллом при строго параллельных пучках регистрирует только одну линию. Для регистрации ряда

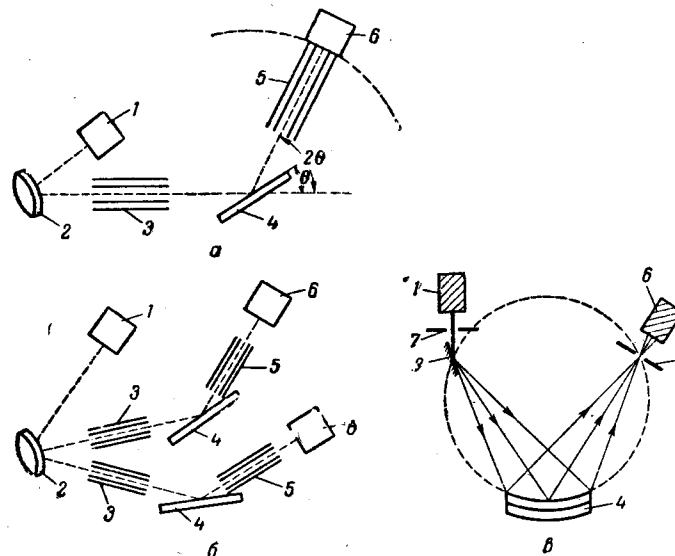


Рис. VII-48. Схема спектрометров для флуоресцентного анализа:

а — спектрометр с одним плоским кристаллом; б — спектрометр с вогнутым кристаллом; в — спектрометр с двумя плоскими кристаллами; 1 — рентгеновская трубка; 2 — образец; 3, 5 — коллиматоры; 4 — кристалл-анализатор; 6 — детектор излучения; 7 — входная щель; 8 — выходная щель.

линий одного спектра следует соответственно изменять угол θ , поворачивая плоскость кристалла относительно направления падающего пучка рентгеновского излучения и вместе с этим перемещать щель и приемник излучения на вдвое больший угол.

Спектрометр с несколькими плоскими кристаллами-анализаторами. Такой прибор как бы составлен из нескольких однокристалльных, т. е. одноканальных приборов, каждый из которых настроен на свой угол скольжения для регистрации только узкого участка спектра — линии или фона. На рис. VII-48, б дана схема двухканального прибора; так же построены приборы с тремя и пятью каналами, они приспособлены для анализа лишь определенных материалов.

Спектрометр с вогнутым кристаллом. Одна из общеизвестных схем такого прибора показана на рис. VII-48, в. Излучение рентгеновской трубки 1 через узкую входную щель 7 освещает пробу 2, установленную под углом к оси падающего пучка света; кристалл-анализатор 4 изогнут по дуге окружности и дает изображение входной щели на своей фокальной поверхности. Для выделения одной линии установлена одна выходная щель 8, за которой помещается детектор 6, подключенный к схеме регистрации. Щель и кристалл расположены на окружности. Для перехода от одной спектральной линии к другой перемещают щель вместе с детектором. Если направление отражающих

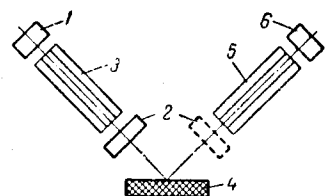


Рис. VII-49. Схема спектрометра для абсорбционного анализа:
1 — рентгеновская трубка; 2 — образец;
3, 5 — коллиматоры; 4 — кристалл-анализатор; 6 — детектор излучения.

плоскостей кристалла совпадает с радиусом окружности, то можно регистрировать одновременно несколько линий, для этого либо применяется фотопленка, которую располагают по окружности, либо несколько щелей и детекторов. Приборы с фотографической регистрацией называют спектрографами, а с регистрацией ионизационными детекторами — спектрометрами.

Спектрометр для абсорбционного анализа. Принцип построения таких приборов тот же, что и эмиссионных приборов (рис. VII-49). Он осуществляется в двух вариантах: либо разлагается в спектр излучение, которое прошло через пробу, тогда пробу помещают между источником и кристалл-анализатором, либо нужная линия отфильтровывается предварительно и через пробу пропускают монохроматический пучок; тогда пробу помещают между кристалл-анализатором и детектором.

Некоторые характеристики спектрометров с кристалл-анализаторами. Область спектра дифракционного прибора определяется спектральной чувствительностью детектора рентгеновского излучения, областью прозрачности кристалла и его отражательной способностью для рентгеновских лучей. Отражательная способность данного кристалл-анализа-

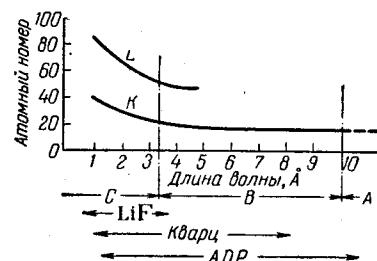


Рис. VII-50. Области спектра, регистрируемые спектрометрами для флуоресцентного рентгеноспектрального анализа.

тора зависит от того, по каким MN-граням он вырезан. Эти данные имеются в таблицах по рентгеновской спектроскопии и учитываются при расшифровке спектров. Область спектра ограничена также прозрачностью среды, заполняющей прибор.

Примерная зависимость длины волны спектральных линий от атомного номера элемента, по которой можно судить об регистрируемой области спектра различных спектрометров в зависимости от применяемых кристаллов, представлена на рис. VII-50. Весь диапазон длин волн разделен на три области A, B и C. Вследствие недостаточной чувствительности детекторов спектрометров нерегистрируемая область спектра приборов ограничена со стороны длинных волн примерно 10 Å, поэтому K-линии элементов с атомным номером (Z) менее 12 не регистрируются.

Вакуумные спектрометры (или наполненные гелием) со сменными кристалл-анализаторами из кварца и дигидрофосфата аммония (ADP) регистрируют всю область спектра B — от ~ 3,5 Å до 10 Å, где лежат K-линии элементов с атомными номерами от 12 (Mg) до 20 (Ca) и L-линии наиболее легких из них.

Невакуумные спектрометры со сменными кристалл-анализаторами из фторида лития, кварца и дигидрофосфата аммония регистрируют область спектра C от нескольких десятых долей Å до 3—4 Å. Они регистрируют K- и L-линии тяжелых элементов с атомными номерами от 20 (Ca) до 92 (U).

Угловая дисперсия прибора и, следовательно, его разрешающая способность зависят от химической природы кристалла, от расстояния d между его отражающими плоскостями MN. Например, d у кварцевого кристалл-анализатора принимает значения 4,2; 3,2; 1,01 кХ в зависимости от выбора его кристаллических плоскостей. Чем больше межплоскостное расстояние d у кристалл-анализатора, тем больше его угловая дисперсия (табл. VII-4). Кристалл выбирают в зависимости от перечня линий спектра данной пробы, возбуждаемых при данных условиях возбуждения.

Таблица VII-4. Угловая дисперсия кристалл-анализатора кварца и кальцита в зависимости от длины волны (λ) и угла скольжения (градусы)

Длина волны, λ	Угол скольжения θ°		Угловая дисперсия $\Delta\theta/\Delta\lambda$	
	кварц $d=4,26$	кальцит $d=3,03$	кварц $d=4,26$	кальцит $d=3,03$
100	0,6	1	Область спектра 500—100X 0,0067 0,0092	
500	3,3	4,7		
1000	6,9	9,5	Область спектра 5500—2000X 0,0078 0,013	
1500	10	14,4		
2000	12,3	19		
5500	40	65		

Опыт применения различных кристаллов показал, например, что для определения элементов от 12 до 52 по К-линиям больше подходит кристалл дигидрофосфат аммония, фторид лития не пригоден для регистрации К-линий элементов от 12 (Mg) до 17 (Cl), а для остальных элементов подходят кристаллы кварца, вырезанные по соответствующим плоскостям.

Светосила определяет интенсивность линии на входе детектора при данной интенсивности возбуждающего источника. Светосила тем больше, чем больше площадь кристалла, чем он прозрачнее и чем больше его отражающая способность. Светосила приборов с фокусирующими кристаллами больше, чем с плоскими, где теряется излучение при коллимации. Для определения малых содержаний нужны более светосильные приборы. Менее светосильные приборы должны иметь более чувствительные детекторы.

Бескристалльные анализаторы. Такие приборы применяют для анализа как по спектру поглощения, так и по спектру флуоресценции. Они имеют радиоактивные источники излучения или рентгеновскую трубку, фильтры, пропускающие нужное излучение, детекторы излучения, пропорциональные, или сцинтилляционные счетчики и схемы регистрации и измерения интенсивности линий с амплитудными анализаторами, держатель пробы. Фильтры при амплитудной селекции улучшают разрешение прибора. Светосила и разрешающая способность бескристалльных приборов с изотопным источником меньше, чем с рентгеновской трубкой. Флуоресцентные приборы применяются в геологии, например, для непосредственного анализа горных пород в местах естественного залегания.

§ 6. ПРАКТИКА РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Расшифровка спектров (с дисперсионными приборами)

Для отождествления линий исследуется широкий участок спектра с несколькими опорными линиями; поэтому применяется либо фотографическая регистрация, либо сканирование спектра с применением счетчиков квантов. В этом случае детектор перемещают вдоль спектра или поворачивают кристалл-анализатор вместе с детектором в зависимости от конструкции спектрометра. При фотографической регистрации положение линий на фотопленке отсчитывается в миллиметрах относительно известных опорных линий — стандартов длин волн, при сканировании измеряются угловые расстояния между линиями.

Таблицы. При расшифровке спектров применяются таблицы, в которых линии всех элементов расположены в порядке возрастания длин волн (табл. VII-5) таблицы линий, расположенных в алфавитном порядке символов элементов с указанием относительных интенсивностей, и таблицы зависимости угла дифракции от длины волны для наиболее распространенных кристалл-анализаторов.

Таблица VII-5. Линии рентгеновских спектров элементов

Длина волны 10^{-3} Å	Определяемый элемент и его атомный номер	Линия (обозначение) *	Порядок спектра, n	Длина волны, 10^{-3} Å	Определяемый элемент и его атомный номер	Линия (обозначение) *	Порядок спектра, n
537.97	75 Re	K_{β_3}	3	544.49	45 Rh	K_{β_1}	1
538.06	66 Dy	K_{α_1}	2	545.00	62 Sm	K_{β_1}	1
538.32	48 Cd	K_{α_2}	1	545.09	45 Rh	K_{β_3}	1
539.47	79 Au	K_{α_1}	3	546.50	62 Sm	K_{β_3}	2
539.92	45 Rh	$K_{\beta_5}^1$	1	547.50	66 Dy	K_{α_2}	2
540.09	45 Rh	$K_{\beta_{11}^1}$	1	548.13	77 W	$K_{\beta_5}^1$	3
542.10	92 U	K_{β_2}	5				

* Цифры у греческих букв применяются для того, чтобы различать линии, связанные с переходом электронов с разных подуровней одного и того же уровня.

Стандарты длин волн. В порошкообразный исследуемый материал добавляется известное вещество, в котором можно при выбранных условиях анализа возбудить линии, регистрируемые прибором в непосредственной близости от неизвестных линий. Если же изучается спектр монолитного материала, то отдельно, но рядом с ним и в тех же условиях, регистрируют линии стандартного спектра. Когда исследуется спектр материала, прозрачного для возбуждающего излучения, опорные линии могут быть взяты из спектра держателя пробы, изготовленного из подходящего материала. Сканирующие спектрометры имеют обычно предварительную градуировку по длинам волн в зависимости от угла скольжения. В противном случае ее восстанавливают по таблицам углов дифракции кристаллов с применением опорных линий.

Приемы работы при расшифровке не зависят от способов возбуждения и регистрации спектров. Рассмотрим расшифровку спектрограммы первичного спектра, полученной прибором, имеющим фокусирующий кристалл-анализатор.

Измерение длины волны. Длину волны исследуемой линии вычисляют по формуле

$$n\lambda_x = \lambda_{оп} + l'L_x; \quad \lambda_x = \frac{\lambda_{оп} + l'L_x}{n}$$

где n — порядок спектра;

$\lambda_{оп}$ — длина волны одной из опорных линий;

l' — обратная дисперсия, которую вычисляют по опорным линиям;

L_x — расстояние между опорной линией $\lambda_{оп}$ и исследуемой линией λ_x .

Поскольку расстояние между линиями измеряют с некоторой погрешностью, то и значение λ_x определяют с погрешностью $\pm \Delta\lambda_x$. Расстояния между линиями в миллиметрах на фотографии спектра измеряются при помощи измерительных микроскопов или же спектропроекторов.

Нахождение линии в спектре по ее длине волны. Положение относительно опорной линии вычисляется по формуле

$$L_x = \frac{n\lambda_x - \lambda_{оп}}{l'}$$

Предельный порядок спектра (n), в котором регистрируется линия λ_x , определяется из соотношения, связывающего напряжение на рентгеновской трубке V с энергией возбуждения E_m внутреннего уровня (m). Для возбуждения интенсивной линии λ_m m -серии спектра первого порядка напряжения V должно быть больше энергии возбуждения: $V \geq 3E_m$.

Линии спектров более высоких порядков, удовлетворяющие формуле Брэгга при том же θ , имеют длины волн $\lambda = \lambda_m/n$; следовательно, их энергии возбуждения $E = nE_m$. Для того чтобы эти линии появились в спектре, должно быть $V \geq 3nE_m$ [см. уравнение (VII-27)]. Отсюда предельный наблюдаемый порядок n равен: $n \leq (V/3E_m)$. Например, когда $E_m = 10$ кВ и $V = 70$ кВ, то $n = 2$, а при $E_m = 20$ кВ $n = 1$.

Отождествление неизвестных линий. Определив $n\lambda_x$, выписывают из таблиц элементы, имеющие линии с одинаковыми в пределах ошибок измерений $\pm \Delta\lambda$ длинами волн, т. е. линии $n\lambda_x + \pm \Delta\lambda_x$. Из списка исключают линии спектров тех порядков отражения n , которые нельзя возбудить при выбранном напряжении на трубке V . При этом значения энергий возбуждения E (кэВ) либо вычисляют по формуле

$$\lambda = \frac{1,24 \cdot 10^4}{E}$$

либо берут из таблиц. Кроме того, исключают линии, выходящие за пределы области спектра прибора, и линии элементов, которых не должно быть в пробе. После такого отбора в списке могут еще остаться линии с длинами волн, отличающимися от найденного значения $n\lambda_x$ не более чем на $\pm \Delta\lambda_x$; поэтому расшифровка отдельной неизвестной линии спектра чаще всего трудна, а иногда и невозможна. Надежное установление принадлежности линии к спектру того или иного элемента возможно лишь после того, как определены длины волн всех ближайших линий спектрограммы. Правильность отождествления проверяется по наличию более интенсивных линий того же элемента в спектре образца. Порядок расшифровки рентгеновских спектров в принципе совпадает с расшифровкой оптического спектра.

Измерение интенсивности счетчиками квантов

«Абсолютная» интенсивность. Линии рентгеновского спектра на входе детектора оцениваются непосредственно по числу измеренных квантов (n) в 1 с. Если N — общее число за время экспозиции T , а n постоянно, то средняя интенсивность $I = \bar{n} = N/T$, а в общем случае непостоянного n :

$$\bar{I} = \frac{\int_0^T n dt}{T}$$

Регистрирующие устройства спектрометров имеют схемы накопления для усреднения тока, напряжения или схемы непосредственного отсчета числа импульсов за определенный интервал времени.

Интенсивность подвержена случайным изменениям — флуктуациям, связанным с квантовой природой излучения, поэтому флуктуирует и средняя интенсивность I даже при самых стабильных условиях опыта, что вносит в анализ так называемую статистическую ошибку, которую принципиально нельзя устранить, но можно уменьшить, увеличивая интенсивность и продолжительность измерения, т. е. общее число зарегистрированных квантов $N = nT$. В рентгеновском анализе интенсивность линий мала, следовательно, статистические ошибки относительно велики и могут превышать ошибки другого происхождения. Поэтому все условия анализа, включая и аппаратуру, выбирают, исходя из необходимости уменьшить статистическую ошибку.

Коэффициент вариации ρ , характеризующий точность измерения средней интенсивности, равен при постоянной интенсивности I :

$$\rho = \frac{1}{\sqrt{N}} = \frac{1}{\sqrt{nT}}$$

где T — полное время измерений.

Интенсивность измерена тем точнее, чем больше n и T . Возможность увеличения точности за счет увеличения T ограничена тем, что бывает желательно ускорить анализ, а при измерении первичных спектров, кроме того, предотвратить разрушение проб от перегрева. Поэтому приходится увеличивать n , применяя более интенсивные возбуждающие источники и более светосильные спектральные приборы; для уменьшения T выбирают более чувствительные детекторы излучения.

Коэффициент вариации ρ при определении интенсивности не превышает, например, одного процента, когда $N \geq 10^4$ импульсов, так как

$$N \geq 100/\rho.$$

В аналитической практике N может быть увеличено до $N=10^8$, тогда ошибка ρ измерения интенсивности составляет

$$\rho = \frac{100}{\sqrt{10^8}} = 0,01\%$$

Относительная интенсивность аналитических линий изменяется по контролируемому излучению следующими способами.

Способ монитора. При помощи двух регистрирующих устройств измеряют интенсивность аналитической линии определяемого элемента в спектре пробы I_x и интенсивность контрольной стандартной линии сравнения $I_{ст}$ и вычисляют их отношение $I_x/I_{ст}$. Интенсивности I_x и $I_{ст}$ должны быть пропорциональны интенсивности источника первичного излучения.

В флуоресцентном методе анализа, например, $I_{ст}$ получают от стандартного образца, установленного рядом с пробой и изготовленного из чистого определяемого элемента, его сплава или соединения.

Способ монитора позволяет исключать ошибку от нестабильности первичного излучения, поскольку его изменение в одинаковой степени влияет на обе сравниваемые интенсивности I_x и $I_{ст}$. Однако остаются ошибки анализа от нестабильности схем регистрации. Прибор для измерения относительной интенсивности методом монитора должен быть двухканальным.

Метод парного канала. С одним только приемником рентгеновского излучения и одной регистрирующей схемой периодически чередуют измерение интенсивности аналитической линии флуоресцентного спектра пробы I_x и интенсивности линии спектра контрольного образца $I_{ст}$; обе интенсивности пропорциональны интенсивности возбуждающего излучения. Проба и контрольный образец при помощи специального механизма поочередно облучаются пучком возбуждающего излучения. В этом способе измерения относительной интенсивности устраняются ошибки двух видов: от нестабильности источника излучения и от нестабильности регистрирующей схемы, поскольку изменения интенсивности источника и характеристик схемы регистрации в равной мере влияют на результаты обоих измерений. Ошибка анализа этим способом измерений меньше, чем первым способом.

Измерение отношения интенсивностей аналитической линии и интенсивности соседнего участка спектра (фона), выделяемых близкими щелями. Сравнимые потоки посылаются поочередно на один и тот же приемник излучения и регистрируются одной схемой. Преимущества этого способа те же, что и способа, описанного выше.

Все приемы измерения относительной интенсивности основаны на том, что время экспозиции для линий определяемого

элемента и стандарта одно и то же: либо оно наперед задано и отсчитывается по секундомеру, либо оно соответствует времени накопления заданного числа импульсов от контрольного излучения

Определение концентрации по интенсивности линий (флуоресцентный анализ)

Полуколичественный анализ. Предварительно устанавливают чувствительность метода анализа (C_0) при помощи эталонных образцов, т. е. то наименьшее содержание, при котором самая интенсивная линия (K_α или L_α) оказывается на пределе ее обнаружения с данным прибором. С этой предельной интенсивностью сравнивается интенсивность аналитической линии в спектрах проб. Предположим, при использовании счетчиков квантов на предельной концентрации получен отсчет импульсов N_0 , а для линии спектра пробы — $N_{пр}$, тогда искомая концентрация вычисляется по формуле

$$C_x = C_0 \frac{N_{пр}}{N_0}$$

По одной лишь наиболее интенсивной линии можно оценивать концентрации в пределах одного порядка, например от 0,1 до 1% или от 0,01 до 0,1%. Для оценок более высоких содержаний, например от 1 до 10%, пользуются менее интенсивными линиями. Относительная ошибка (методическая) в определении концентрации таким способом велика, но не более 50—100% и происходит от того, что расчетная формула не учитывает влияния третьих элементов пробы на интенсивность аналитической линии определяемого элемента.

Количественный анализ. Обычно большую долю погрешности анализа составляют ошибки, возникающие от влияния общей композиции пробы на интенсивность аналитических линий определяемого элемента. Эти ошибки можно снизить лишь путем улучшения методических примеров, в том числе способов подготовки проб, измерения интенсивности или же введением известных поправок на влияние.

В зависимости от выбора стандарта интенсивности и способа ее измерения различают два метода анализа: метод внутреннего стандарта и метод внешнего стандарта.

В методе внешнего стандарта интенсивность линии определяемого элемента измеряется по отношению к линии того же элемента в спектре другого образца способом монитора или парного канала.

В методе внутреннего стандарта интенсивность линии определяемого элемента измеряется по отношению к интенсивности

линии стандарта, находящегося в том же образце, способом монитора или же способом поочередного измерения интенсивностей обеих линий, выделяемых соседними щелями спектрального прибора. Используется элемент сравнения, который либо входит в постоянное количество в состав исследуемого материала, либо вводится в пробу при ее подготовке к анализу. В отдельных методиках внутренним стандартом служит фон от излучения, рассеиваемого пробой на длине волны аналитической линии или на близкой к ней длине волны.

Метод внутреннего стандарта применяют в том случае, когда состав анализируемых образцов изменяется в широких пределах; этот метод дает возможность уменьшить ошибку от непостоянства наполнителя, в отличие от первого метода. Однако введение стандарта усложняет подготовку проб и увеличивает время, затрачиваемое на анализ, по сравнению с методом внешнего стандарта.

Для того чтобы устранить помехи от фона и определить истинную интенсивность линии, измеряют фон, подставляя вместо пробы в прибор наполнитель без определяемого элемента.

В наиболее простых частных случаях определяют концентрацию элемента по измеренной интенсивности расчетом. Большею частью, однако, приходится пользоваться калибровочными графиками, которые служат либо для непосредственного отсчета концентраций либо же для измерения вспомогательных величин, необходимых для расчетов концентрации и для внесения поправок на влияние наполнителя.

Вычисление концентрации по относительной интенсивности аналитической линии без применения калибровочных графиков. Рассмотрим приемы анализа, пригодные для случая линейной зависимости между интенсивностью аналитической линии I и концентрацией C определяемого элемента: $I = aC$, где a — постоянная, не зависящая от измеряемой концентрации, от концентрации других компонентов (наполнителя) и физических свойств пробы; значение a в этом случае можно взять из таблиц или же предварительно определить по эталонам.

1. Определение одного элемента методом внешнего стандарта, концентрация которого $C_{ст}$ известна. Мерой концентрации в этом случае служит время T , необходимое для того, чтобы число импульсов достигло заданного значения N . По стандартному образцу вычисляют коэффициент a :

$$I = aC; \quad IT_{ст} = aC_{ст}T_{ст} = N$$

отсюда

$$a = \frac{N}{C_{ст}T_{ст}}$$

эту величину измеряют заранее и затем ею пользуются для вычисления искомой концентрации C_x :

$$C_x = \frac{N}{aT_x}$$

Рассмотренный прием определения концентрации по интенсивности аналитической линии подходит для определения в одной пробе нескольких элементов с близкими атомными номерами по индивидуальным стандартам для каждого из них.

2. Определение методом внутреннего стандарта двух элементов A и B , имеющих общий стандарт. Воспользуемся уравнениями:

$$\frac{C_A}{C_{ст}} = a'_A \frac{I_A}{I_{ст}} \quad \text{и} \quad \frac{C_B}{C_{ст}} = a'_B \frac{I_B}{I_{ст}}$$

отсюда

$$C_A = a'_A \frac{I_A}{I_{ст}} C_{ст} \quad \text{и} \quad C_B = a'_B \frac{I_B}{I_{ст}} C_{ст}$$

где $a'_A = a_{ст}/a_A$ и $a'_B = a_{ст}/a_B$ — постоянные.

Этот прием расчета концентрации подходит для определения нескольких элементов, имеющих общий внутренний стандарт.

3. Определение концентрации основных компонентов по относительной интенсивности их линий и уравнению баланса.

Для наиболее простого случая — бинарных смесей (сплавов) элементов A и B имеем:

$$C_A + C_B = 100\%$$

и

$$a' \frac{I_A}{I_B} = \frac{C_A}{C_B}; \quad a' = \frac{a_B}{a_A}$$

Совместное решение этих уравнений дает искомые значения C_A и C_B . Рассмотренный прием расчета подходит только для малокомпонентных проб.

Определение концентрации методом добавок. Добавляют в пробу известное количество одного из определяемых элементов и измеряют отношение интенсивностей аналитических линий с добавкой и без добавки. Допустим, что в пробе имеются элементы A и B и что добавка элемента B — ΔC_B не изменяет существенно содержания элемента A (в пределах точности измерений). Тогда $C_A = C'_A$ и

$$\frac{C_A}{C_B} = a' \frac{I_{x,A}}{I_{ст,B}} = a_1; \quad \frac{C'_A}{C_B + \Delta C_B} = a' \frac{I'_{x,A}}{I_{ст,B} + \Delta I_{ст,B}} = a_2$$

где C'_A — содержание элемента при добавке ΔC_B .

Так как $C_A = C'_A$, то для вычисления C_A и C_B можно воспользоваться следующими двумя соотношениями:

$$\frac{C_A}{C_B} = a' \frac{I_A}{I_B} = a_1; \quad \frac{C_A}{C_B + \Delta C_B} = a' \frac{I_A}{I_B + \Delta I_B} = a_2$$

или

$$\frac{C_A}{C_B} = a_1; \quad \frac{C_A}{C_B + \Delta C_B} = a_2$$

Отсюда искомые концентрации C_A и C_B :

$$C_A = \frac{a_1 a_2}{a_1 - a_2} \Delta C_B$$

$$C_B = \frac{a_2}{a_1 - a_2} \Delta C_B$$

Калибровочные графики. Если коэффициенты в формулах (VII-18) и (VII-19) неизвестны и их невозможно определить заранее или если они существенно зависят от общего состава пробы, в частности от свойств наполнителя, или изменяются от содержания определяемого элемента, то при помощи эталонов строят графики для установления зависимости интенсивности линии от концентрации элемента в пробе.

Анализ по методу внутреннего стандарта. Рассмотрим здесь более подробно основные требования к внутреннему стандарту, помогающему уменьшить ошибки, связанные с взаимным влиянием элементов.

1. Между краями поглощения стандарта и определяемого элемента не должно быть ярких линий других («третьих») элементов, входящих в состав пробы; в противном случае отношение интенсивностей сравниваемых линий зависит от «третьих» компонентов пробы, так как возникает избирательное довозбуждение атомов элемента с более длинноволновым краем поглощения.

2. Между линией стандарта и линией определяемого элемента не должно быть краев поглощения других элементов пробы; в противном случае отношение сравниваемых линий изменяется в зависимости от концентрации «третьего» элемента из-за избирательного поглощения им одной из этих линий.

Для того чтобы не возникало избирательное возбуждение и избирательное поглощение при анализе проб сложного и переменного состава, элемент сравнения должен иметь аналитическую линию, близкую по длине волны к линии определяемого элемента, т. е. находиться в периодической системе близко от определяемого элемента. Подбор элемента сравнения может быть сделан путем расчета зависимости относительной интенсивности от условий опыта и состава проб с учетом коэффициентов поглощения элементов, плотности пробы.

Элемент сравнения должен быть в том физическом состоянии и химическом соединении, которые позволяют точно дозировать его и равномерно распределять по всему объему пробы. Для этого элемент сравнения вводят в виде раствора. Применение внутреннего стандарта, удовлетворяющего указанным требованиям, не избавляет полностью от ошибок, которые вызывают

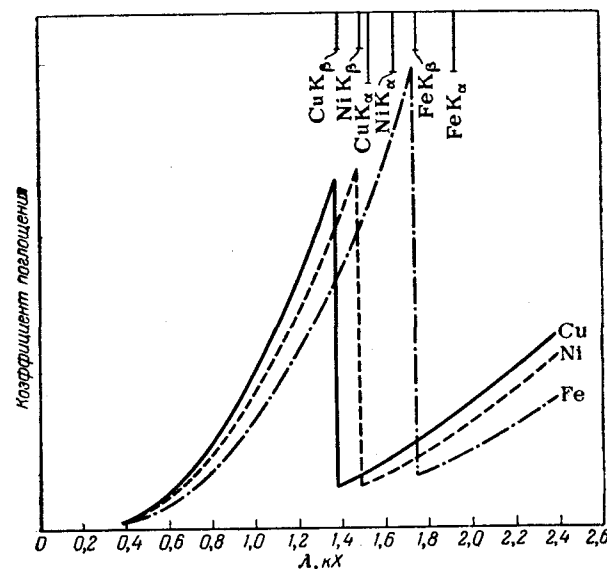


Рис. VII-51. Зависимость коэффициентов поглощения меди, никеля и железа от длины волны аналитических линий.

макро- и микронеоднородности исследуемого материала и наполнителя, кроме того наполнитель может поглощать первичное излучение или же довозбуждает аналитические линии. Например, при облучении пробы источником непрерывного первичного излучения различие в длинах волн линии определяемого элемента и линии стандарта вызывает ошибку, которая зависит от содержания элемента с $Z > Z_x$ и $Z > Z_{ст}$.

При анализе с внутренним стандартом графики строят в координатах: $I_{отн} (I_x/I_{ст}) - C$ или $\lg I_{отн} - \lg C$, если диапазон концентраций велик и зависимость $I_{отн}$ от C нелинейна ($I_{ст}$ — интенсивность линии внутреннего стандарта или фона).

Теоретические расчеты показывают, что максимальные погрешности, возникающие при переходе к пробам с другим наполнителем, составляют 10—30%.

Анализ по методу внешнего стандарта. Калибровочные графики строят в координатах: $I_{\text{отн}} - C$ и $\lg I_{\text{отн}} - \lg C$, (где $I_{\text{отн}}$ измерена по отношению к интенсивности линии определяемого элемента, возбуждаемой в другом постоянном

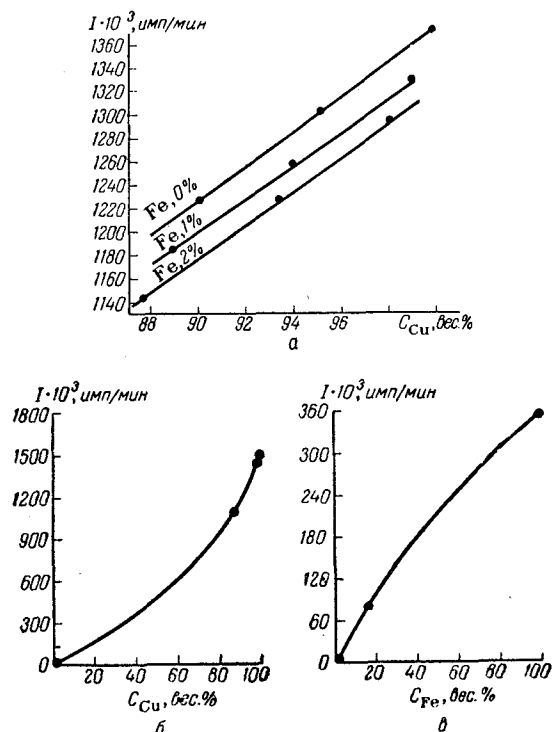


Рис. VII-52. Калибровочные графики для анализа медно-никелевых сплавов:

а — определение меди при разных содержаниях железа по линии CuK_β ;
б — определение меди при постоянном содержании железа по линии CuK_β ;
в — определение железа по линии FeK_β .

образце исследуемого материала). На рис. VII-51 даны примеры таких графиков и показано влияние «третьего» компонента пробы, при наличии железа в медноникелевых сплавах; результат определения меди приобретает отрицательную ошибку, достигающую 4% при 2%-ной концентрации железа (рис. VII-52). Влияние железа объясняется тем, что его край поглощения имеет меньшую энергию, чем линии меди CuK_α и CuK_β (рис. VII-51, б) и они им поглощаются. Влияние железа, как это следует из рисунка, будет больше при анализе по линии CuK_α .

При определении меди по линии CuK_α никель не оказывает влияния, так как эта линия им не поглощается, а при определении по линии CuK_β влияние Ni наблюдается.

При определении железа в медноникелевом сплаве, медь и никель увеличивают интенсивность его линии и приводят к искривлению калибровочного графика вверх (рис. VII-51, в).

Относительная ошибка определения по единому графику содержания какого-либо элемента в пробах с разными наполнителями зависит от его концентрации и может составить десятки процентов. Если состав образцов изменяется в широких пределах, то для увеличения точности анализа пользуются семейством аналитических графиков, каждый из которых соответствует определенной группе наполнителей.

Эталоны готовят из образцов, содержащих, 0,1; 0,3; 1,0; 3,0; 10; 30; 50; 70; 100% определяемого элемента. Как правило, пользуются постоянными калибровочными графиками, но калибровку приборов периодически проверяют. Число эталонов зависит от вида калибровочного графика. Эталоны должны быть близки к пробам по составу и физическим свойствам: по плотности, крупности частиц при анализе порошков, качеству облучаемой поверхности, по толщине поглощающего слоя и т. д.

Подготовка проб и введение их в спектрометры. При анализе по спектрам флуоресценции принимают во внимание, что возбуждающее рентгеновское излучение проникает на небольшую глубину, если проба имеет достаточно большую плотность и высокое содержание определяемого элемента. Глубина проникновения в зависимости от этого составляет от нескольких сантиметров до 10^{-4} см. Количество вещества, непосредственно используемого для получения спектра, очень невелико (порядка нескольких миллиграммов), что соответствует в среднем объему в 10^{-3} см³. Поэтому представительность пробы зависит от ее подготовки, и неоднородность ее поверхности заметно сказывается на результате анализа. Результат измерения интенсивности аналитической линии существенно зависит от положения пробы относительно источника и кристалл-анализатора, поэтому важно точно фиксировать ее в заданном положении.

Анализ сплавов и металлов. Пробу вводят в прибор, как правило, в виде выточенных дисков определенного диаметра и толщины. Рабочая поверхность диска должна быть обработана шлифовкой, полировкой или же травлением. Оптимальные размеры, в частности толщину диска, подбирают экспериментально или путем предварительного расчета. Диски помещают в углубление держателя.

Анализ порошковых проб. Все приемы подготовки проб к введению в прибор сводятся к получению однородного и

представительного по химическому составу образца с минимальной неоднородностью поглощающей способности на поверхности и высоким качеством поверхности. Часто из порошка прессуют брикеты под давлением от 200 до 7000 кг/см².

До прессования в порошок вносят связующее и разбавляющее вещество: крахмал, графит, сахар, алюминиевый порошок. Обычные размеры дисков: диаметр 2—3 см, толщина 1—2 мм.

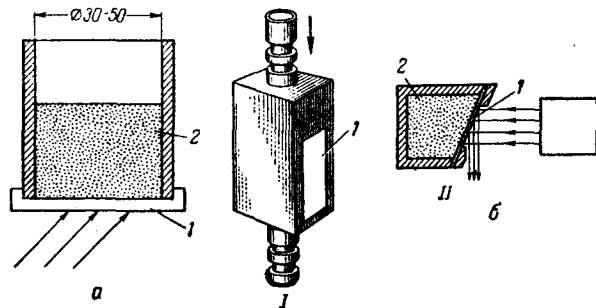


Рис. VII-53. Способы введения проб в флуоресцентный анализатор:

а — кювета для анализа порошков; б — камера для анализа рудной пульпы в потоке; 1 — окно; 2 — анализируемое вещество. I — общий вид; II — поперечное сечение.

При необходимости вносится внутренний стандарт. Для достижения высокой точности требуется определенное и весьма высокое измельчение пробы (200 меш). В ряде случаев анализируемый материал засыпают в лодочки — кюветы и тщательно выравнивают его рабочую поверхность, в других случаях его насыпают в кюветы с прозрачным дном (рис. VII-53), через которое облучается проба и, которое создает хорошую поверхность образца.

Третий способ подготовки пробы — сплавление ее с флюсом с последующей обработкой поверхности отливки шлифовкой или полировкой, или же спекание пробы с последующим измельчением спека и прессованием полученного порошка.

Для получения правильных результатов анализа необходимо тщательно измельчать и перемешивать возможно больше исходной пробы. Квартованием отбирают сначала 1—10 г пробы, а затем после тщательного перемешивания из нее отбирают пробу объемом 1 см³.

Анализ жидких проб. Жидкости наливают в специальные кюветы. Для анализа рудной пульпы обогатительных фабрик применяются специальные проточные кюветы (см. рис. VII-53) или осаждают пульпу на дисках из фильтрованной бумаги, ко-

торые вставляют в держатели спектрометров, либо ее обезвоживают и вводят в прибор сухой порошок.

Для анализа по первичным спектрам порошок следует помещать в вакуум вблизи анода трубки, предварительно его втирают в рифленую поверхность медных или алюминиевых дисков, которые закладывают в кювету. В этом случае насыпать порошок в кювету нельзя, так как он впоследствии вырывается из нее электрическим полем, приложенным к трубке.

Для анализа по спектрам поглощения растворы наливают в плоскопараллельные кюветы, толщина которых выбирается в зависимости от поглощательной способности проб. Порошкообразные пробы наносят на фильтры тонким равномерным слоем из суспензий, толщина слоя также выбирается в зависимости от свойств пробы.

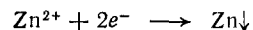
ЛИТЕРАТУРА

- Кустанович И. М. Спектральный анализ. М., «Высшая школа», 1972. 351 с.
 Ломоносова Л. С., Фалькова О. В. Спектральный анализ. М., Металлургиздат, 1958. 420 с.
 Зайдель А. Н. Основы спектрального анализа. М., «Наука», 1965. 322 с.
 Тарасевич Н. И., Семененко К. А., Хлыстова А. Д. Методы спектрального и химико-спектрального анализа. МГУ, 1973. 275 с.
 Бочкова О. П., Шрейдер Е. Я. Спектральный анализ газовых смесей. М., «Физматгиз», 1963. 307 с.
 Русанов А. К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М., «Недра», 1971. 360 с.
 Львов Б. В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М., «Наука», 1966. 392 с.
 Блохин М. А. Методы рентгеноспектральных исследований. М., АН СССР, 1959. 386 с.

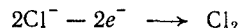
§ 1. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Электролиз — один из простейших и распространенных физико-химических методов анализа. Этот метод основан на выделении из исследуемого раствора электролитическим путем металлов или их окислов. В некоторых случаях метод электролиза рассматривают как вариант гравиметрического метода анализа, в котором реагентом является электрический ток. Однако, поскольку выделение металлов электрическим током связано с рядом индивидуальных физико-химических свойств ионов: потенциалом выделения, перенапряжением и другими, этот метод относится к физико-химическим методам анализа.

Закон Фарадея. В любом растворе электролита имеются положительные и отрицательные ионы — катионы и анионы, движущиеся в беспорядке. Если в такой раствор погрузить электроды, один из которых заряжен положительно, а другой — отрицательно, то катионы станут перемещаться к отрицательному полюсу — катоду, а анионы к положительному полюсу — аноду. При этом на катоде электроны переходят от металлического электрода к иону. Например, при электролизе $ZnCl_2$ на катоде выделяется цинк:

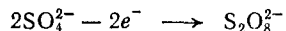


а на нерастворимом аноде выделяется хлор:

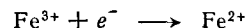


При электролизе некоторых солей, например Na_2SO_4 , на электродах выделяются не продукты электролиза растворенной соли, а продукты электролиза воды — водород на катоде и кислород на аноде.

В других случаях электролиз идет сложнее, например, при электролизе серной кислоты в определенных условиях на аноде образуется надсерная кислота:



При электролизе хлорида железа(III) на катоде может получаться ион железа(II):



Основным законом электролиза является закон Фарадея.

Количество эквивалентов любого вещества, выделяемого или разлагаемого на электроде, пропорционально количеству электричества, прошедшего через поверхность соприкосновения электрода с раствором.

Закон Фарадея может быть выражен формулой

$$G = KI\tau \quad (\text{VIII-1})$$

где G — количество выделенного вещества;

I — сила тока;

τ — время;

K — коэффициент пропорциональности, зависящий от природы выделяемого вещества и единиц измерения массы, времени и силы тока.

Коэффициент пропорциональности может быть выражен в самых разнообразных единицах. Если сила тока измеряется в амперах, время — в секундах, а количество выделенного вещества — в электрохимических грамм-эквивалентах *, то

$$K = \frac{1}{96\,500} \quad (\text{VIII-2})$$

где 96 500 — число Фарадея

Если масса выделенного вещества измеряется в граммах, а количество электричества в кулонах, то

$$K = \frac{A}{96\,500n} \text{ г/Кл} \quad (\text{VIII-2, а})$$

где A — масса, численно равная атомному весу вещества;
 n — его валентность.

Если масса вещества измеряется в граммах, сила тока в амперах, а время в часах, то

$$K = \frac{A}{n \cdot 26,8} \text{ г/А} \cdot \text{ч} \quad (\text{VIII-2, б})$$

Для газов можно измерять выделенный объем в см^3 , силу тока в амперах и время в секундах, тогда

$$K = \frac{v}{n \cdot 96\,500} \text{ см}^3/\text{Кл} \quad (\text{VIII-2, в})$$

где V — объем 1 грамм-атома газа (для большинства газов равен 11 200 см^3).

Двойной электрический слой. Если в воду погрузить пластинку какого-либо металла, то на поверхности металла возникают процессы, приводящие к образованию так называемого двойного электрического слоя.

Ионы металла под влиянием полярных молекул воды отрываются от поверхности пластинки и переходят в раствор. При

* Количество вещества, масса которого численно равна атомному весу его, деленная на валентность.

этом поверхность металла заряжается отрицательно за счет оставшихся в металле электронов, а слой воды заряжается положительно за счет ионов, которые перешли в раствор. Ионы металла не распространяются по всему объему жидкости, а концентрируются на поверхности металла, удерживаясь его зарядом (рис. VIII-1). При погружении металла в воду или раствор его соли через некоторое время скорость растворения металла,

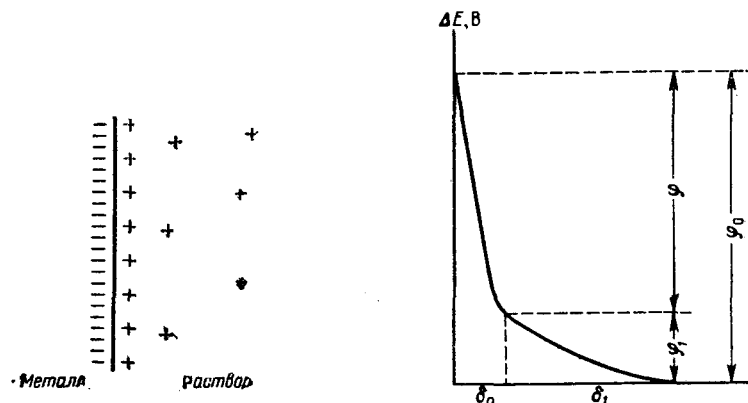


Рис. VIII-1. Двойной электрический слой.

отрыв его ионов от поверхности металлической пластинки и скорость осаждения ионов металла из раствора, т. е. восстановление ионов на поверхности металла, уравниваются и возникает динамическое равновесие, которому отвечает определенный потенциал металла относительно раствора.

Значительное количество катионов находится в непосредственной близости от поверхности металла, на расстоянии δ_0 , образуя плотный слой Гельмгольца. Здесь реализуется почти весь скачок потенциала. Дальше идет «размытая» часть двойного слоя, где концентрация ионов постепенно падает и на расстоянии δ_1 достигает концентрации, свойственной данному раствору в целом. На этом участке тоже имеется некоторое падение потенциала, но обычно значительно меньшее (рис. VIII-2). Потенциал плотной части двойного слоя обозначается буквой ϕ , а диффузной части — ϕ_1 ; общее падение потенциала ϕ_0 составляет

$$\phi_0 = \phi + \phi_1 \quad (\text{VIII-3})$$

Двойной электрический слой можно уподобить конденсатору, одна из обкладок которого представляет собой поверхность металла, а другая — слой ионов в растворе у поверхности металла.

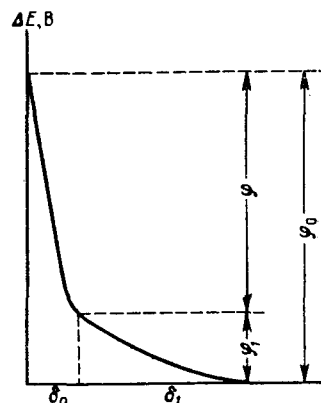


Рис. VIII-2. Изменение потенциала в двойном электрическом слое.

Между разноименно заряженными обкладками возникает разность, или скачок потенциала. В электрохимии отсчет потенциалов принято вести или относительно водородного электрода, потенциал которого принимается за нуль, или относительно насыщенного каломельного электрода, принимаемого за стандартный. Потенциал насыщенного каломельного электрода относительно водородного при 18°C равен +0,2483 В. Если исследуемый потенциал больше водородного, он считается положительным, если меньше — отрицательным. В первом случае металл заряжен положительно, во втором — отрицательно.

Увеличение концентрации ионов металла в растворе уменьшает способность металла переходить с поверхности пластинки в раствор, т. е. равновесие наступает при меньшей разности потенциалов между металлом и раствором. Металлы, обладающие малой способностью отдавать свои ионы в раствор (золото, серебро, платина и др.), могут получать ионы из раствора, заряжаясь при этом положительно; двойной электрический слой в этом случае имеет заряды, противоположные приведенным на рис. VIII-1.

Потенциал электрода в растворе. Заряд иона относительно велик, а электрическая емкость на границе между металлом и раствором мала, поэтому уже при переходе очень малого количества ионов между металлом и раствором возникает значительная разность потенциалов. Например, при переходе ионов серебра в количестве одной стомиллионной доли грамма (10^{-8} г) из раствора в металл потенциал металла становится положительнее на 0,5 В.

Равновесная разность потенциалов, возникающая на границе металл — раствор хорошо растворимой соли данного металла, называется равновесным потенциалом металла (электрода), или потенциалом металл — раствор.

Разные металлы имеют различные потенциалы. Чем более активным является металл, тем более отрицательным равновесным потенциалом он обладает.

Потенциал электрода в растворе зависит не только от природы металла, но и от концентрации раствора. Зависимость равновесного потенциала электрода от концентрации выражается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg C \quad (\text{VIII-4})$$

где $R = 8,314$ Дж (газовая постоянная);

T — абсолютная температура;

$\lg C$ — десятичный логарифм концентрации ионов металла в растворе;

n — заряд иона;

$F = 96500$ Кл (число Фарадея);

2,3 — коэффициент перевода натуральных логарифмов в десятичные.

Таблица VIII-1. Таблица нормальных потенциалов

Электродный процесс	E° , В
$\text{Li} - e^- \rightarrow \text{Li}^+$	-3,02
$\text{K} - e^- \rightarrow \text{K}^+$	-2,92
$\text{Ca} - 2e^- \rightarrow \text{Ca}^{2+}$	-2,87
$\text{Na} - e^- \rightarrow \text{Na}^+$	-2,71
$\text{Al} + 4\text{OH}^- - 3e^- \rightarrow \text{H}_2\text{AlO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	-2,35
$\text{Mg} - 2e^- \rightarrow \text{Mg}^{2+}$	-2,34
$\text{Ti} - 2e^- \rightarrow \text{Ti}^{2+}$	-1,75
$\text{Al} - 3e^- \rightarrow \text{Al}^{3+}$	-1,67
$\text{Zn} + \text{S}^{2-} - 2e^- \rightarrow \text{ZnS}$	-1,44
$\text{Mn} - 2e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	-1,05
$\text{Te} - 2e^- \rightarrow \text{Te}^{2+}$	-0,92
$\text{Zn} - 2e^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$	-0,76
$\text{As} + 4\text{OH}^- - 3e^- \rightarrow \text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,68
$\text{Fe} - 2e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	-0,44
$\text{Cd} - 2e^- \rightarrow \text{Cd}^{2+}$	-0,40
$\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} - 2e^- \rightarrow \text{PbSO}_4$	-0,36
$\text{Ni} - 2e^- \rightarrow \text{Ni}^{2+}$	-0,25
$\text{Pb} - 2e^- \rightarrow \text{Pb}^{2+}$	-0,13
$\text{Fe} - 3e^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}$	-0,04
$\text{H}_2 - 2e^- \rightarrow 2\text{H}^+$	-0,00
$\text{AgCl} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,22
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	+0,34
$\text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu}$	+0,52
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$	+0,80
$\text{AuCl}_4 + 3e^- \rightarrow \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	+1,00
$\text{Pt}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pt}$	+1,20
$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{F}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{F}^-$	+2,85
$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{HF}$	+3,03

Величина E° , характерная для каждого металла, представляет собой значение потенциала этого металла при 20°C, концентрации $C = 1$, т. е. в однонормальном растворе, и для газовых электродов при давлении газа 760 мм рт. ст.

Эта величина называется нормальным электродным потенциалом. Значения нормальных электродных потенциалов для ряда элементов приведены в табл. VIII-1*.

Коэффициент $2,3 R/nF$ зависит от температуры. Эта зависимость выражается уравнением

$$\frac{2,3RT}{nF} = 0,0581 + 2 \cdot 10^{-4} (t - 18) \quad (\text{VIII-5})$$

При 18—20°C для однозарядных ионов его принимают равным 0,0581 В, для двухзарядных — 0,0290 В; при 25°C коэффициенты** равны соответственно 0,0591 и 0,0295 В.

Гальванический элемент. Если медную и цинковую пластинки погрузить в растворы солей этих металлов и соединить растворы жидкостным мостиком, то между пластинками возникает разность потенциалов (рис. VIII-3).

Система из двух различных электродов, погруженных в различные по природе или концентрации электролиты, обладающих определенной разностью потенциалов, называется *гальваническим элементом*.

Если металлический электрод опустить в раствор соли этого же металла, то устанавливается равновесие между металлом и раствором. При этом некоторое количество ионов из металла может переходить в раствор, оставляя свободные электроны на металле, одновременно такое же количество ионов из раствора будет разряжаться на металле, захватывая электроны. Скорость обмена ионами между поверхностью электрода и раствором при равновесном потенциале (Φ_p) характеризуется величиной так называемого *тока обмена* (i_o):

Таким образом, при равновесии, когда измеряемый внешний ток равен нулю, между металлом и раствором в обоих направлениях непрерывно протекает некоторый ток ионизации ($i_{\text{и}}$) и ток разряда ($i_{\text{раз}}$) причем

$$i_o = i_{\text{раз}} = i_{\text{и}} = K C e^{\frac{\Phi_p n F}{RT}} \quad (\text{VIII-6})$$

* Более подробная таблица нормальных электродных потенциалов приведена в «Справочнике химика», т. III. М., «Химия», 1964. См. с. 740—754 и книге Лурье Ю. Ю. «Справочник по аналитической химии». М., «Химия», 1971, см. с. 271—288.

** Таблица значений этих коэффициентов при разных температурах в «Справочнике химика», т. III. М., «Химия», 1965, см. с. 739 и в книге Ю. Ю. Лурье «Справочник по аналитической химии», М., «Химия», 1971, см. с. 242.

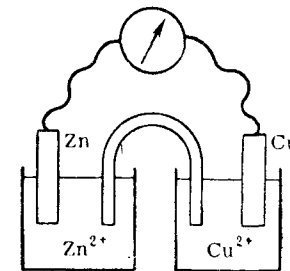


Рис. VIII-3. Гальванический элемент.

Ток обмена выражает количество электричества, участвующее в единицу времени в реакциях обмена, а влияние природы электрода проявляется в значении равновесного потенциала φ_r , входящего в уравнение для тока обмена.

Значения токов обмена для некоторых электродных систем приведены в табл. VIII-2.

Таблица VIII-2. Значения токов обмена i_0 для некоторых электродных систем при $t = 25^\circ\text{C}$

Электрод	Электродный процесс	Состав раствора	i_0 , А/см ²
H ₂	$\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{H}$	0,1 н. HCl	$(5-6) \cdot 10^{-13}$
Pb	$\text{O}_2 + 2e^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	0,1 н. H ₂ SO ₄	$2 \cdot 10^{-10}$
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	1,0 М NiSO ₄	$2 \cdot 10^{-3}$
Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	1,0 М FeSO ₄	$1 \cdot 10^{-8}$
Bi(Hg)	$\text{Bi}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Bi}$	10^{-3} М Bi(ClO ₄) ₃	$9 \cdot 10^{-5}$
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	1,0 М CuSO ₄	$2 \cdot 10^{-5}$
Pd	$\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{H}$	0,6 н. HCl	$2 \cdot 10^{-4}$
Pt	$\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{H}$	1,0 н. HCl	$(0,8-1,0) \cdot 10^{-3}$
Cd(Hg)	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	$\begin{cases} 10^{-3} \text{ М Cd(NO}_3)_2 \\ 1 \text{ М KNO}_3 \end{cases}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$
Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	$\begin{cases} 10^{-3} \text{ М Hg(NO}_3)_2 \\ 2 \text{ М HClO}_4 \end{cases}$	$4,0 \cdot 10^{-1}$

Если два электрода, находящиеся в равновесии с раствором, присоединить к источнику внешней электродвижущей силы, то равновесие в ячейке нарушится и через нее начнет протекать электрический ток. При этом потенциалы электродов сдвигаются в сторону от равновесного значения. Такие электроды называются *поляризованными электродами*, а процессы, происходящие на них, — *процессами электродной поляризации*.

Поляризация электродов приводит к нарушению равновесия, вследствие чего число ионов, разряжающихся на поляризованном электроде, заметно отличается от числа ионов, разряжающихся на неполяризованном электроде (без наложения напряжения). На платиновых или золотых — инертных электродах, погруженных, например, в раствор CuCl₂, электролиз может быть осуществлен только в том случае, если приложенное извне напряжение $E_{\text{раз}}$ достигает некоторого определенного значения:

$$E_{\text{раз}} = \varphi_a - \varphi_k \quad (\text{VIII-7})$$

где $E_{\text{раз}}$ — минимальное напряжение, необходимое для начала выделения на электродах продуктов электролиза (Cu — на катоде, Cl₂ — на аноде);

φ_a и φ_k — анодный и катодный потенциалы,

Перенапряжение. Для того чтобы происходил электролиз и через ванну проходил ток определенной силы, надо к электродам приложить напряжение E , равное в простейшем случае сумме напряжения $E_{\text{раз}}$ и потенциала E_R , необходимого по закону Ома для преодоления сопротивления R всей ванны:

$$E_R = IR \quad (\text{VIII-8})$$

Сопротивление R складывается из сопротивления раствора и сопротивления металлических электродов и контактов.

Итак, в простейшем случае при электролизе $E = E_{\text{раз}} + E_R$.

Однако в действительности в большинстве случаев для разложения при определенной силе тока приходится к электродам приложить большее напряжение E' , при этом потенциалы анода φ_a и катода φ_k несколько превышают потенциалы, измеряемые в отсутствие тока, на некоторые величины η_a и η_k . Формула для напряжения разложения принимает вид:

$$E' = E_{\text{раз}} + \Delta E = \varphi'_a - \varphi'_k = \varphi_a - \varphi_k + \eta_a + \eta_k = (\varphi_a + \eta_a) - (\varphi_k - \eta_k) \quad (\text{VIII-8, a})$$

Разность между потенциалом поляризованного электрода, т. е. электрода, находящегося под током определенной силы, φ' и равновесным потенциалом электрода φ называется *перенапряжением* η .

Любую электродную реакцию можно рассматривать как ряд последовательных процессов:

- 1) подача реагирующего вещества к электроду;
- 2) собственно электрохимическое превращение;
- 3) отвод продуктов электрохимической реакции от электрода, из зоны реакции.

Скорости этих процессов могут сильно отличаться друг от друга и в зависимости от того, какой из них является наиболее медленным и определяющим общую скорость электрохимической реакции, возникают различные *типы перенапряжения*. Если замедленной стадией является доставка исходных компонентов из раствора к электроду или, наоборот, удаление их с поверхности электрода, связанные со скоростью диффузии этих веществ, возникает *перенапряжение диффузии*. Если замедленной стадией является прохождение частицы через двойной слой, возникает *перенапряжение электрохимической реакции*. Если замедленной стадией является сама химическая реакция, происходящая на электроде, скорость которой зависит от потенциала электрода, возникает *перенапряжение химической реакции*. Замедление процесса вхождения разрядившихся ионов в кристаллическую решетку металла вызывает перенапряжение кристаллизации. Этот тип перенапряжения особенно сильно влияет при электрогравиметрическом анализе.

Для газообразных веществ — водорода, хлора, кислорода и других — перенапряжение химической реакции по теории А. Н. Фрумкина связано с задержкой процесса образования молекул из атомов получающегося газа.

Перенапряжение тем больше, чем больше плотность тока. Значение перенапряжения зависит также от ряда факторов, учитываемых иногда с большим трудом, например, от случайных примесей в растворе и от состояния поверхности электрода. На гладком электроде перенапряжение всегда больше, чем на шероховатом, так как при одинаковой общей силе тока плотность тока, приходящаяся на единицу истинной поверхности гладкого электрода, больше, чем шероховатого.

Одним из продуктов электролиза в водных растворах во многих случаях является водород, поэтому остановимся на значении перенапряжения водорода. Перенапряжение водорода в значительной степени зависит от металла, на котором он выде-

Таблица VIII-3. Перенапряжение водорода и кислорода на различных электродах

Электрод	Раствор	Перенапряжение в вольтах при плотности тока, мА/см ²		
		0,1	1	10
Перенапряжение водорода (по отношению к теоретическому равновесному водородному электроду)				
Pt	5 н. H ₂ SO ₄	0,04	0,10	0,22
Au	5 н. H ₂ SO ₄	0,33	0,44	0,55
Ag	5 н. H ₂ SO ₄	0,45	0,57	0,69
Ni	{ 0,15 н. HCl	0,18	0,28	—
	{ 0,4 н. NaOH	0,18	0,29	—
Fe	{ 1 н. HCl	—	0,33	0,46
	{ 5 н. NaOH	0,32	—	—
Уголь	2 н. H ₂ SO ₄	0,77	0,88	1,0
Cd	1 н. H ₂ SO ₄	—	0,98	1,13
Cu	1 н. H ₂ SO ₄	0,83	0,94	1,04
Hg	1 н. H ₂ SO ₄	0,93	1,04	1,16
Pb	2 н. H ₂ SO ₄	0,98	1,1	1,21
Перенапряжение кислорода (по отношению к теоретическому равновесному кислородному электроду)				
Pt	0,2 н. H ₂ SO ₄	0,67	0,78	—
PbO ₂	8 н. H ₂ SO ₄	0,97	1,08	1,19
Fe	2 н. NaOH	0,44	0,48	0,52

ляется. Небольшая примесь другого металла может сильно изменять на данном электроде перенапряжение водорода и зависимость перенапряжения от плотности тока. В табл. VIII-3 приведены значения перенапряжения водорода и кислорода на чистых металлах при различных плотностях тока.

С увеличением температуры на 1°C значение перенапряжения уменьшается на 3 мВ.

Зависимость перенапряжения водорода от плотности тока выражается уравнением:

$$\eta_{\text{H}_2} = 0,116 \lg i + a \quad (\text{VIII-9})$$

где a — константа, зависящая от природы металла.

Это уравнение может быть легко выведено из уравнения (VIII-6) тока обмена.

Подобные же зависимости установлены для кислорода, хлора и других газов.

Для выделения металлов также требуется несколько больший потенциал по сравнению с равновесным электродным потенциалом этого металла. Однако перенапряжение выделения металлов значительно меньше, чем газов. Только металлы подгруппы железа (железо, кобальт и никель) имеют перенапряжение, достигающее заметных значений даже при малых плотностях тока. Например, перенапряжение никеля в растворе NiSO₄ при плотности тока 0,1 мА/см² равно 0,3 В, а перенапряжение цинка в подкисленном растворе ZnSO₄ равно лишь 0,012 В. Значительное перенапряжение наблюдается при выделении металлов из растворов комплексных соединений, например аммиачных и цианистых соединений цинка и серебра.

Поляризационные кривые. Кривые зависимости потенциала электрода от плотности тока, так называемые *поляризационные кривые*, во многих случаях дают возможность судить о процессах, протекающих при электролизе. Если в растворе имеется несколько металлов, то порядок их выделения определяется следующим общим правилом.

При электролизе в первую очередь происходит выделение металлов, обладающих более положительными потенциалами.

В кислых растворах при электролизе могут выделяться как металл, так и водород. Ход электролиза в этих растворах зависит от значения двух потенциалов: потенциала выделения водорода

$$E'_{\text{H}} = 0 + 0,058 \lg C_{\text{H}} - \eta_{\text{H}} \quad (\text{VIII-10})$$

и потенциала выделения металла

$$E'_{\text{Me}} = E^{\circ}_{\text{Me}} + \frac{0,058}{n} \lg C_{\text{Me}} - \eta_{\text{Me}} \quad (\text{VIII-11})$$

Удобнее всего разобраться в порядке выделения металлов, пользуясь графическим изображением зависимости E'_H и E'_{Me} от плотности тока (рис. VIII-4). Различают четыре случая расположения этих кривых:

1. При любых плотностях тока $E'_{Me} > E'_H$ (рис. VIII-4, а); в этом случае при любых плотностях тока в растворе будет происходить только выделение металла. Так происходит выделение из некоторых растворов меди, серебра, золота.

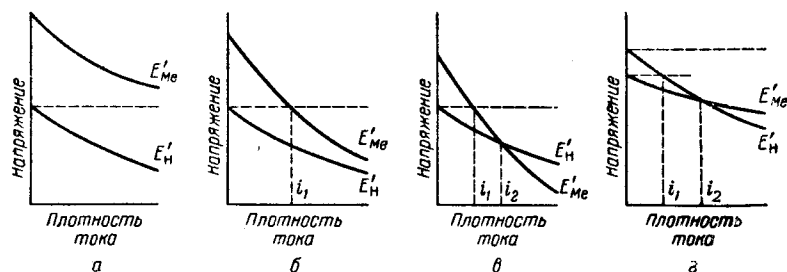


Рис. VIII-4. Поляризационные кривые при выделении металлов.

2. Если при малых плотностях тока $E'_{Me} > E'_H$ (рис. VIII-4, б), то, как и в первом случае, выделяется только металл. При повышении плотности тока до i_1 значение потенциала E'_{Me} достигает значения E'_H и, следовательно, в растворе создаются условия для выделения водорода. В этом случае происходит одновременное выделение водорода и металла, но преобладает выделение металла. Так происходит выделение свинца, олова, цинка из кислых растворов.

3. Если кривые E'_{Me} и E'_H пересекаются, то до плотности тока i_1 будет происходить выделение исключительно металла; до плотности тока i_2 , как и во втором случае, будет происходить параллельное выделение водорода и металла с преобладающим выделением металла. При плотностях выше i_2 будет преобладать процесс выделения водорода (рис. VIII-4, в). Так выделяется никель из кислых растворов.

4. Если потенциал выделения водорода положительнее потенциала выделения металла (рис. VIII-4, г), то в этом случае в первую очередь при электролизе будет происходить выделение водорода. После достижения плотности тока i_1 вместе с водородом начнет выделяться и металл, но выделение водорода будет преобладать и, наконец, начиная с плотности тока i_2 , преобладающим станет выделение металла. Так происходит электролиз растворов соединений некоторых щелочных и щелочноземельных металлов, когда при электролизе происходит разряд не ионов металла, а ионов водорода.

Кривые, приведенные на рис. VIII-4, б и в, характерны для многих металлов. При электрическом выделении таких металлов необходимо строго следить за плотностью тока.

Аналогично описанным случаям расположения поляризационных кривых металла и водорода можно построить графики расположения поляризационных кривых для двух металлов и установить последовательность выделения металлов при электролизе раствора смеси солей металлов. Так как для большинства металлов перенапряжение очень мало, то при решении вопроса о последовательности выделения металлов при совместном электролизе можно воспользоваться электродными потенциалами и зависимостью их от концентрации металла в растворе. Например, разделение электролитическим путем свинца и олова невозможно, так как

$$E_{Pb}^0 = -0,12В, \quad E_{Sn}^0 = -0,14В$$

Оба металла при электролизе растворов их солей, очевидно, будут выделяться вместе.

При электролизе растворов происходит постепенное уменьшение концентрации выделяемого металла. В связи с этим происходит уменьшение потенциала выделения. Для практически полного выделения металла необходимо обычно уменьшение потенциала по сравнению с первоначальным на 0,3—0,4 В, что соответствует уменьшению первоначальной концентрации в 10^4 — 10^5 раз. Таким образом, для разделения металлов электролитическим путем требуется, чтобы разность их нормальных потенциалов была не меньше 0,3—0,4 В.

На рис. VIII-5 показана зависимость потенциалов разложения некоторых сульфатов от концентрации. Считая, что пределом выделения будет концентрация $C = 10^{-6}$ г-экв/л ($pC = -\lg C = 6$), можно определить по этому графику, какие ионы будут мешать выделению друг друга. Например, ион висмута Bi^{3+} не мешает выделению иона серебра Ag^+ , так как при $pAg = 6$ значение потенциала разложения Ag_2SO_4 не достигает значения потенциала разложения $Bi_2(SO_4)_3$. В то же время медь нельзя отделить от висмута обычным путем, так как при $pCu = 6$

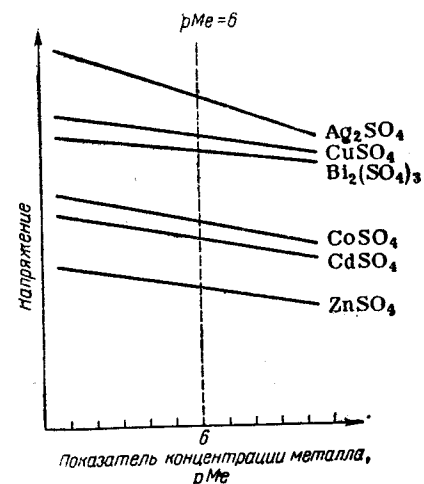


Рис. VIII-5. Поляризационные кривые разложения некоторых сульфатов.

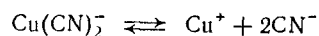
потенциал разложения достигает значение, при котором уже начинается разложение $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$.

По значениям нормальных потенциалов, с учетом перенапряжения этих металлов, наиболее часто определяемые электролитическим путем металлы можно разделить на пять групп: 1) серебро и ртуть; 2) медь, висмут и сурьма; 3) свинец и олово; 4) кадмий; 6) цинк, никель и кобальт.

Металлы этих групп легко отделяются друг от друга при соответствующих электродных потенциалах. Металлы внутри групп электролизом простых ионов разделить нельзя, и требуется перевод их в комплексные соединения.

Комплексообразование. В процессе комплексообразования, как известно, ион металла связывается в более или менее стойкий комплекс, способный частично диссоциировать на ион металла и лиганд.

Например, комплекс меди с цианид-ионами $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ диссоциирует по уравнению



Константа диссоциации этого комплекса очень мала:

$$K = \frac{[\text{Cu}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Cu}(\text{CN})_2^-]} = 10^{-16}$$

Поведение такого комплексного иона в двойном слое очень сложно. Так как он имеет отрицательный заряд, переход через двойной слой происходит не под влиянием разности потенциалов, а под влиянием процессов самопроизвольного движения ионов. Заряд в этом случае будет даже затруднять прохождение двойного слоя. Подойдя к поверхности металла, комплексный ион адсорбируется на нем, и на поверхности металла происходит ряд процессов, например гидратация комплекса и другие, сопровождающиеся перестройкой частицы с образованием новых «переходных» комплексов или «переходных» состояний. При достижении достаточного потенциала эти переходные комплексы могут диссоциировать и на электроде будет восстанавливаться образовавшийся ион металла или будет происходить восстановление всего комплекса. Усложнение электродных процессов при электролизе комплексных соединений приводит к тому, что электродные потенциалы с введением лигандов сильно понижаются.

В табл. VIII-4 приведены значения электродных потенциалов некоторых металлов в растворах лиганда различной концентрации.

Понижение потенциала при одинаковой концентрации лигандов неодинаково; для серебра понижение значительно больше,

Таблица VIII-4. Электродные потенциалы цинка, кадмия и серебра в растворах цианида калия различной концентрации

Металл	Состав комплекса	Константа диссоциации комплекса	Нормальный потенциал металла, В	Потенциал в растворе комплексообразователя, В	
				0,4 н. KCN	1,0 н. KCN
Zn	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	$2 \cdot 10^{-17}$	-0,76	-1,19	-1,30
Cd	$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	$1,4 \cdot 10^{-17}$	-0,40	-0,83	-0,94
Ag	$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$1,0 \cdot 10^{-21}$	+0,80	-0,29	-0,37

чем для цинка и кадмия. Таким образом, введением лигандов можно значительно сдвигать потенциалы выделения.

Чем прочнее комплекс, тем больше понижается электродный потенциал в растворе лигандов. Вследствие этого можно в растворах комплексных соединений разделять ионы, не разделяемые в растворах обычных соединений.

Осадки металлов. Большое значение при электролизе имеет характер выделяющихся осадков металлов. Металл на катоде может выделяться в виде мелко- или крупнокристаллического, порошкообразного или губчатого осадка. Характер выделяющегося осадка зависит от ряда факторов, среди которых основным является плотность тока.

Крупнокристаллические осадки образуются в некоторых случаях при очень малых плотностях тока. При этом всякие выпуклости на катоде создают несколько улучшенные условия для протекания электролиза, и в этих местах происходит более интенсивный процесс электролиза, в результате которого металлы выделяются в столбчатой крупнокристаллической форме. Столбчатые кристаллы очень непрочны удерживаются на катоде, при промывании и высушивании легко опадают, искажая результаты анализа.

Порошкообразные или губчатые осадки получаются при больших плотностях тока, когда вместе с металлом на катоде выделяется и водород. Такие осадки, как и столбчатые, очень непрочны удерживаются на катоде и поэтому неудобны для анализа.

Наиболее удобные для анализа электролизом мелкокристаллические осадки получаются при употреблении подходящих растворов и соблюдении соответствующих режимов — плотности тока, температуры и перемешивания раствора. Мелкокристаллические осадки очень прочно удерживаются на электродах; электрод, покрытый мелкокристаллическим осадком, можно

легко промыть и высушить. Особенно прочные и однородные осадки получают при электролизе комплексных солей.

В случае простых, некомплексных, электролитов катионы движутся к катоду не только под влиянием диффузии, но и вследствие явления переноса ионов. В растворе некомплексных солей скорость образования атомов из ионов (см. ниже) очень велика, и поэтому скорость электролиза зависит исключительно от скорости поступления ионов к катоду. На случайные выпуклости, между которыми расстояние от анода до катода меньше, ионы поступают скорее, и поэтому на них будет происходить особо интенсивное выделение металла.

В случае электролиза комплексных солей скорость выделения металла значительно меньше скорости выделения его из раствора простых солей. Это связано с тем, что металл часто входит в состав отрицательно заряженных комплексных частиц, которые при электролизе будут двигаться к аноду, а не к катоду. Поэтому процесс диффузии не усиливается, а ослабляется переносом ионов. При электролизе комплексных ионов вблизи катода концентрация понижается значительно быстрее, чем при электролизе простых ионов.

Для получения прочных электролитических осадков необходимо вести электролиз:

- 1) при потенциалах выше потенциала выделения водорода на данном металле;
- 2) при средних плотностях тока ($0,001-0,01 \text{ А/см}^2$);
- 3) в условиях медленного выделения металла (например, из комплексов).

Ускоренный электролиз. При электролизе с неподвижными электродами процесс протекает очень медленно. Это объясняется тем, что скорость диффузии ионов к катоду невелика, прикатодное пространство быстро обедняется ионами металла и сопротивление прохождению тока быстро возрастает.

В результате работ Клобукова, Классена, Занда и других в конце прошлого столетия были разработаны теория и главные положения методики ускоренного электролиза, в основу которой было положено перемешивание раствора. В начале XX века эту методику начали широко применять в практике электролиза.

Процесс выделения металла может быть разделен на две фазы:

- 1) диффузия вещества к поверхности катода;
- 2) осаждение металла на электроде.

Скорость диффузии пропорциональна общей концентрации раствора и сильно увеличивается с повышением температуры. В свою очередь ускорение диффузии приводит к ускорению электролиза. Так, при электролизе с перемешиванием из холодного раствора SnCl_4 0,2 г олова выделяются током силой 1,5—1,7 А за 70 мин, а из горячего — всего лишь за 30 мин.

Передвижение ионов к катоду помимо диффузии происходит также за счет движения положительных ионов в растворе от анода к катоду.

Если в растворе вместе с определяемыми ионами есть и другие положительные ионы, то они тоже движутся к катоду и доля переноса, приходя-

щаяся на выделяемый ион, сказывается уменьшенной. Это несколько снижает концентрацию определяемых ионов у катода.

Особенно сильно влияет на поступление ионов перемешивание раствора. При перемешивании в прикатодный слой поступают ионы в гораздо большем количестве, чем без перемешивания. Следовательно, *перемешивание раствора ускоряет электролиз*. Влияние перемешивания на процесс осаждения меди приведено на рис. VIII-6, при этом кривая электролиза приближается к теоретической вычисленной по уравнению Фарадея.

Помимо ускорения электролиза перемешивание приводит к понижению электродного потенциала, если он был повышен вследствие уменьшения концентрации ионов металла у катода.

Когда снижение концентрации выделяющегося иона у электрода так велико, что концентрация иона становится практически равной нулю, отрицательный потенциал стремится беспрестанно возрастать. Это значит, что, начиная с некоторой плотности тока, как бы мы ни увеличивали накладываемое напряжение, сила тока увеличиваться не может. Этот ток называется *предельным*.

Рассмотрим вторую фазу выделения металла — осаждение металла на электроде. Выделение металла на электроде зависит от скорости восстановления ионов металла. В случае электролиза большинства простых солей восстановление ионов происходит с очень большой скоростью. В случае электролиза комплексных солей на электроде протекает реакция, идущая с ограниченной скоростью: значение этой скорости зависит от стойкости комплекса. *Чем более стойким является электролизуемый комплекс, тем медленнее идет электролиз при том же значении потенциала*. Например, медь в количестве 0,3 г из аммиачного комплекса выделяется за 13—20 мин, а из более стойкого цианидного комплекса — за 25—30 мин.

Аналогично происходит восстановление металлов из некоторых анионов. Например, при электролизе щелочного раствора цинка в прикатодном пространстве происходит выделение цинка из аниона ZnO_2^{2-} . Электролитическое восстановление цинка из цинката идет медленнее, чем электролитическое восстановление цинка из его солей. Например, для выделения 0,2 г цинка из

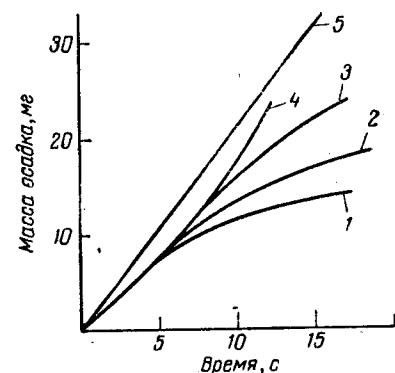
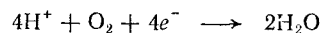


Рис. VIII-6. Влияние перемешивания на скорость осаждения меди: 1—электролиз без перемешивания; 2—электролиз при 250 об/мин; 3—электролиз при 800 об/мин; 4—электролиз при 1100 об/мин; 5—теоретически вычисленная кривая выделения меди.

сернокислого раствора необходимо 17 мин, а для выделения того же количества при тех же условиях из цинката — 30 мин.

Предотвращение выделения газов. В некоторых случаях необходимо введение в электролит специальных веществ, предотвращающих помехи, которые возникают в результате выделения газов. Для предотвращения выделения кислорода или хлора на аноде в раствор вводят различные восстановители, применяют винную кислоту, формальдегид, солянокислый гидроксилламин и т. п. Особенно часто в качестве восстановителя применяют солянокислый гидроксилламин (при электролитическом выделении меди, висмута, цинка и других металлов из хлористоводородных растворов).

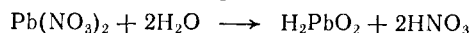
Для предотвращения выделения водорода на катоде применяют различные окислители. При этом электролиз можно вести из сильноокислых растворов, не опасаясь вредного влияния водорода, так как ионы водорода удаляются из прикатодного слоя в результате реакции с окислителем, например



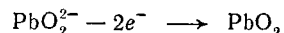
В качестве окислителя наиболее часто применяют персульфат аммония.

Выделение окислов металлов. В некоторых случаях на катоде выделяется не металл, а окись металла. Например, при электролизе раствора CuSO_4 на катоде может выделиться малорастворимая окись меди(I) Cu_2O .

Некоторые металлы могут осаждаться не только на катоде, но и на аноде. В этом случае осадки состоят из малорастворимых высших окислов. Наиболее часто встречающийся случай — осаждение свинца на аноде из азотнокислого раствора в виде PbO_2 . Выделение на аноде можно объяснить следующим образом. В растворе вследствие гидролиза



образуются ионы PbO_2^{2-} , передвигающиеся при электролизе к аноду. На аноде свинец(II) теряет два электрона и переходит в четырехвалентный. При этом анион PbO_2^{2-} превращается в нейтральную двуокись свинца:



Аналогично свинцу реагируют марганец и висмут, но выделение их этим способом не имеет практического значения.

Электролиз при контролируемом потенциале катода. Как упоминалось выше, при обычном электролизе медь и висмут разделить нельзя. Это связано с тем, что при электролизе 1 н. раствора сульфата меди первоначальный потенциал +0,34 В при уменьшении концентрации этого раствора до 10^{-5} — 10^{-7} моль/л падает до +0,14 В. При этом потенциале на электроде

начинает выделяться висмут, нормальный потенциал которого +0,16 В. Таким образом, в конце электролиза происходит уже выделение смеси меди и висмута. Если в процессе электролиза непрерывно контролировать значение катодного потенциала (о методе измерения потенциалов сказано в гл. XI), то можно, изменяя силу тока, протекающего в цепи электролизера, поддерживать такой постоянный потенциал (например, +0,23 В), чтобы выделение висмута не начиналось. В результате вся медь будет полностью выделена до начала выделения висмута. Таким образом можно электролитическим путем разделить металлы с достаточно близкими потенциалами выделения. Некоторые установки для электролиза с контролем катодного потенциала снабжены автоматическими устройствами, поддерживающими заранее заданный потенциал в процессе всего электролиза.

Электролиз на ртутном катоде. Особое место занимает электролиз на ртутном катоде, которым пользуются как для определения тех или других ионов, не выделяемых на платиновых электродах, так и для разделения некоторых ионов.

На ртутном катоде выделяют металлы, которые со ртутью легко образуют амальгамы, разлагающиеся впоследствии с выделением гидроокисей соответствующих металлов. К таким металлам относятся элементы основных подгрупп первой и второй групп периодической системы элементов, например натрия, калий, барий и др. Определение ведут в специальных приборах. В данном случае электролиз играет роль подсобного процесса, применяемого для отделения ионов.

Разделение ионов на ртутном катоде связано с большим перенапряжением водорода на ртутном катоде, значение которого при плотности тока 10 мА/см² достигает 1,16 В, а также со способностью металлов давать со ртутью амальгамы. По способности металлов образовывать амальгамы (т. е. растворяться в ртути) все металлы можно разделить на четыре группы:

Меньше 0,001%	От 0,001 до 0,1%	От 0,1 до 1%	Свыше 1%
Be, Fe, Ni	Cu, Al, Li	Na, Ba, Mg, Sr	Tl, Zn, Cd, Cs

Однако при электролизе в результате образования коллоидных растворов концентрация металла в ртути может быть значительно повышена.

Например, несмотря на то, что растворимость никеля в ртути равна 0,0001%, при электролизе можно получить амальгаму, содержащую до 1,7% никеля в ртути.

При электролизе подкисленных сернокислых растворов солей до потенциала выделения водорода — 1,1 В на ртутном катоде будут выделяться хром, железо, цинк, кадмий и другие металлы; не будут выделяться щелочные и щелочноземельные металлы, алюминий, магний, ванадий, титан и др. Таким образом, становится возможным отделить ряд металлов друг от друга. Проводя электролиз сернокислого раствора стали на ртутном катоде, можно отделить железо от таких компонентов стали, как алюминий, титан, ванадий и некоторые другие. Указанные компоненты остаются в растворе, а железо переходит в амальгаму на

ртутном катоде. Это разделение значительно облегчает дальнейший ход анализа.

Ю. А. Чернихов, Ю. Ю. Лурье и другие разработали метод электролитического выделения металлов без приложения внешнего напряжения — *метод внутреннего электролиза*.

Метод внутреннего электролиза можно осуществлять двумя способами: 1) непосредственно погружая электроды в анализируемый раствор и не разделяя анодное и катодное пространство; 2) отделяя анодное пространство от катодного с помощью диафрагмы. Катодное пространство в последнем случае заполняют анализируемым раствором, а анодное — каким-либо подходящим электролитом. В принципе, оба способа внутреннего электролиза одинаковы по проведению, но каждый из них обладает своими недостатками и преимуществами.

По сравнению с обычным методом электролиза метод внутреннего электролиза имеет следующие преимущества:

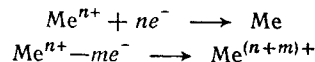
1) простота оборудования и отсутствие необходимости в источнике постоянного тока;

2) возможность разделения катионов, трудно отделимых обычным электролизом;

3) отсутствие других окислительных процессов, кроме растворения анода, что значительно упрощает процесс электролиза.

Особое внимание в методе внутреннего электролиза должно быть уделено чистоте металла анода. Если поверхность анода загрязнена, то это может вызвать возрастание плотности тока и нарушение условий электролиза. Загрязнения анода включениями других, более положительных, металлов может привести к выделению металла непосредственно на аноде. Это явление называется *цементацией*.

Кулонометрический метод анализа. Кулонометрия включает методы анализа, основанные на законе Фарадея, т. е. на измерении количества электричества, расходуемого при электрохимической реакции. Кулонометрический метод анализа подразделяется на *прямой* и *косвенный*. При проведении какой-либо электрохимической реакции:



по количеству электричества, израсходованного на эту реакцию, и числу электронов n , принимающих в ней участие, можно определить концентрацию исходного вещества, используя уравнения (VIII-1) и (VIII-2, а) в общем виде:

$$G = E \frac{I\tau}{F} = \frac{A}{n} \cdot \frac{1}{F} \cdot Q = \frac{AQ}{96500n} \quad (\text{VIII-12})$$

где Q — количество электричества, равное произведению силы тока на время его прохождения через раствор.

По уравнению (VIII-12) можно рассчитать число электронов, участвующих в реакции, зная концентрацию исходного вещества и количество электричества, израсходованного на электрохимическую реакцию. Это *прямой кулонометрический метод*.

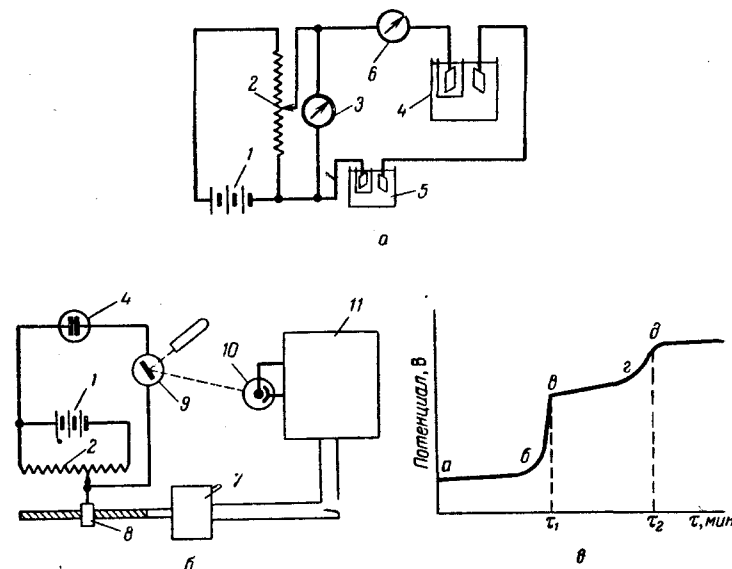


Рис. VIII-7. Схема установки для кулонометрического анализа.

а — при постоянном потенциале; б — при постоянной силе тока; в — график зависимости потенциала от времени при постоянной силе тока; 1 — аккумуляторная батарея; 2 — потенциометр (делитель напряжения); 3 — вольтметр; 4 — кулонометрическая ячейка; 5 — кулонометр; 6 — миллиамперметр; 7 — мотор; 8 — движок потенциометра; 9 — гальванометр; 10 — фотоэлемент; 11 — регулятор силы тока.

Кулонометрический метод может быть использован и для косвенного определения — *кулонометрического титрования*, которое основано на электрохимическом получении (генерировании) реагента, вступающего в химическую реакцию с определяемым веществом. Кулонометрический метод анализа по сравнению со многими другими физико-химическими методами обладает рядом преимуществ. В прямом кулонометрическом методе расчет очень прост — по продолжительности электролиза; в этом методе не требуется построения калибровочных графиков и применения стандартных растворов; метод легко автоматизируется.

Косвенный метод кулонометрического титрования ценен тем, что позволяет использовать в качестве титрантов неустойчивые на воздухе растворы, например Cu_2SO_4 , CeCl_3 и др. В этом

случае реагирующие с определяемым веществом ионы Cu^+ , Ce^{3+} образуются в самом растворе в результате электрохимической реакции.

Кулонометрическое определение веществ проводится либо при постоянном контролируемом потенциале индикаторного электрода — *потенциостатическая кулонометрия*, либо при постоянной силе тока — *амперостатическая кулонометрия*.

Схема установки для кулонометрического анализа при постоянном потенциале приведена на рис. VIII-7. Ток от аккумуляторной батареи 1 при помощи делителя напряжения 2 при определенном потенциале, контролируемом вольтметром 3, подается на кулонометрическую ячейку 4. Количество электричества, прошедшего через кулонометрическую ячейку, определяется кулонометром 5. Окончание реакции в ячейке определяется по спаду тока при помощи миллиамперметра 6.

В потенциостатической кулонометрии для автоматического обеспечения постоянства потенциала на рабочем электроде применяются сложные по конструкции приборы — потенциостаты (см. рис. VIII-20). По принципу действия потенциостаты бывают механическими, электромеханическими и электронными. Все они поддерживают заданный потенциал путем изменения силы (иногда и знака) тока, проходящего через системы.

В потенциостатах применяется трехэлектродная система, состоящая из электрода сравнения, к потенциалу которого отнесен потенциал рабочего электрода, вспомогательного электрода, образующего с рабочим электродом цепь, через которую проходит ток электролиза. При таких условиях между рабочим электродом и электродом сравнения проходит только малый управляющий ток.

В кулонометрической ячейке происходит процесс восстановления определяемого иона, например четырехвалентного олова до двухвалентного. Сила тока, протекающего в цепи, по мере уменьшения концентрации четырехвалентного олова падает и в момент полного восстановления четырехвалентного олова снижается практически до нуля. Это указывает на окончание процесса восстановления определяемого иона. Определив при помощи кулонометра количество электричества, израсходованного на восстановление, можно по закону Фарадея рассчитать количество определяемого вещества, находившегося в кулонометрической ячейке.

Принципиальная схема для кулонометрического анализа при постоянной силе тока приведена на рис. VIII-7, б.

Ток от аккумуляторной батареи 1 через потенциометр 2 поступает в ячейку 4. Электролиз в этой ячейке происходит при постоянной силе тока, определяемой гальванометром 9. Пока при данном потенциале и силе тока выделяется один из определяе-

мых ионов, находящихся в растворе, потенциал и сила тока остаются неизменными (участок *ab* на графике VIII-7, в). Когда концентрация выделяющегося иона уменьшится, то при данном потенциале сила тока упадет. При этом зеркальце гальванометра при повороте осветит фотоэлемент 10, в системе регулятора силы тока 11 возникнет ток, под действием которого мотор 7 передвигает движок потенциометра 8 до тех пор, пока сила тока не достигнет прежнего заданного значения (участок *bc* на графике VIII-7, в). Точка *c* соответствует окончанию выделения первого металла, и время τ_1 характеризует его количество. Участок *cd* соответствует выделению при почти постоянном потенциале второго металла, содержащегося в исследуемом растворе, которое заканчивается в точке *d*, после чего идет уже электролиз фона. Время $\tau_2 - \tau_1$ характеризует содержание в растворе второго металла.

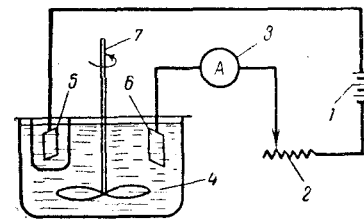


Рис. VIII-8. Схема установки для кулонометрического титрования: 1 — аккумуляторная батарея; 2 — реостат; 3 — амперметр; 4 — ячейка; 5 — анод; 6 — катод; 7 — мешалка.

Этот метод может быть использован для кулонометрического титрования; в качестве титранта применяют вещество, которое электрическим путем генерируется в титруемом растворе и вступает во взаимодействие с определяемым ионом.

В амперостатической кулонометрии для стабилизации постоянной силы тока, проходящей через электролитическую ячейку, применяются амперостаты. Это различные по конструкции стабилизаторы и выпрямители тока или батареи постоянного тока.

Схема установки для кулонометрического титрования бихромата калия электролитически генерируемыми ионами железа(II) показана на рис. VIII-8. В кулонометрическую ячейку для титрования 4 наливают исследуемый раствор бихромата калия и раствор хлорида железа(III). Катод 6 помещают непосредственно в анализируемый раствор, а анод 5 в пористый сосуд, содержащий раствор хлорида калия. От аккумуляторной батареи 1 при помощи реостата 2 через раствор пропускается ток постоянной силы, контролируемый амперметром 3. При этом в анализируемом растворе на катоде происходит восстановление трехвалентного железа до двухвалентного, которое сразу же окисляется до трехвалентного бихроматом, находящимся в растворе. Этот процесс будет происходить до тех пор, пока весь шестивалентный хром не восстановится до трехвалентного. Появление в растворе избыточных ионов железа(II) — конечная точка

титрования может быть определено различными методами. Количество электричества, израсходованного на восстановление железа и анализируемого хрома (VI), в этом случае определяется временем электролиза, необходимым для появления избыточных ионов железа (II) в растворе.

Иногда по тем или другим причинам нельзя осуществить генерацию непосредственно в титровальном сосуде. В этом случае используют кулонометрическую ячейку с внешней генерацией, изображенную на рис. VIII-9. Раствор, служащий для генерации, с постоянной скоростью поступает по трубке в реакционное пространство 2, заполненное для уменьшения диффузии стеклянной ватой. На катоде происходит образование нужного для титрования иона, который потоком жидкости переносится в реакционную ячейку 3, где и реагирует с определяемым веществом. Продукты окисления, получающиеся на аноде, потоком жидкости уносятся в сосуд 4 и удаляются.

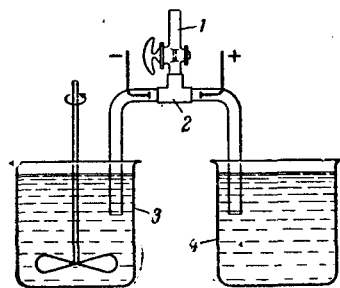


Рис. VIII-9. Кулонометрическая ячейка с внешней генерацией:

1 — трубка; 2 — реакционное пространство; 3 — реакционная ячейка; 4 — вспомогательный сосуд.

Применение кулонометрического метода во всех его вариантах требует соблюдения некоторых условий.

1. В анализируемом растворе должна происходить только одна электрохимическая реакция.

2. Для используемой в кулонометрии реакции выход по току должен быть близок к 100%; побочные реакции должны отсутствовать.

3. Для кулонометрического титрования должна быть подобрана достаточно точная и удобная индикация конца титрования.

В этом методе для индикации конечной точки можно применять те же способы, что и в обычных титрометрических методах: цветные индикаторы, фотометрические, потенциометрические, амперометрические и другие способы определения окончания реакции.

Чувствительность и надежность результатов анализа зависят от метода определения конца титрования. При потенциометрической индикации конечной точки титрования часто пользуются платиновым электродом в сочетании с каломельным электродом (см. гл. X). Этот способ определения точки эквивалентности позволяет автоматизировать процесс кулонометрического титрования. Потенциометрический способ трудно, а иногда и невоз-

можно использовать в титровании с участием необратимых систем.

Фотометрический способ (см. гл. II) определения конечной точки основан на изменении светопоглощения раствора в ходе титрования. Кулонометрическую ячейку помещают в фотометр таким образом, чтобы в ходе титрования можно было периодически или непрерывно определять значения оптической плотности раствора.

Иногда объем титруемого раствора и размеры ячейки таковы, что поместить их в соответствующий фотометр не представляется возможным. Тогда периодически прерывают генерирование титранта, отбирают часть электролита, фотометрируют его при соответствующей длине волны, затем переносят отобранную порцию электролита обратно в ячейку и продолжают титрование.

Проведя такую операцию несколько раз, по полученным данным строят график зависимости оптической плотности от времени электролиза (количества полученного титранта) и находят конечную точку обычным путем.

Для индикации точки эквивалентности часто используется биамперометрический метод с двумя поляризованными индикаторными электродами. В этом случае на два одинаковых платиновых электрода, помещенных в исследуемый раствор, подается определенное напряжение, достаточное для обеспечения электродной реакции с избытком титранта. Электрод, на котором протекает реакция с избытком титранта, является индикаторным, а второй — играет роль электрода сравнения. Пока в титруемом растворе генерируемый реагент, например бром, вступает в реакцию с определяемым веществом, в системе индикаторных электродов ток не протекает. Появление в растворе избытка брома после достижения точки эквивалентности приводит к тому, что на индикаторном электроде начинается процесс восстановления брома и в системе индикаторных электродов появляется ток, значение которого возрастает с увеличением концентрации брома. Этот перегиб на кривой сила тока — время служит для установления точки эквивалентности. В зависимости от происходящих химических реакций в процессе титрования эти два электрода могут менять свои функции, обуславливая тем самым форму кривых титрования.

Преимуществом биамперометрического метода определения точки эквивалентности является простота индикаторной схемы, исключение электрода сравнения и электролитического мостика и допущение широкого варьирования наложенного напряжения. Кроме того, появляется возможность титрования последовательно нескольких ионов. Значение налагаемого напряжения определяется экспериментально по поляризационным кривым. Схема

биамперометрической индикаторной системы приведена на рис. VIII-10.

В кулонометрическом титровании применяют самые разнообразные титранты. Широко используются методы, основанные на реакциях окисления — восстановления, осаждения и комплексообразования, нейтрализации, титрования электрогенерированными (органическими) реагентами.

Различные виды кулонометрии используются для решения разнообразных теоретических задач аналитической химии. Этим

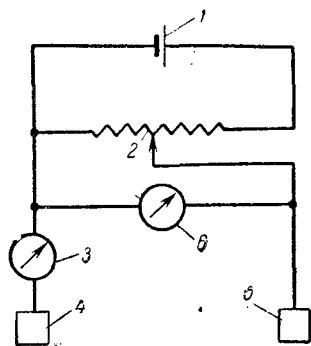


Рис. VIII-10. Схема для биамперометрического титрования:

1 — источник питания; 2 — делитель напряжения; 3 — микроамперметр; 4 и 5 — электроды; 6 — милливольтметр.

методом можно определять эквивалентные веса, изучать стехиометрию и механизм реакции окисления, комплексообразования и других, исследовать кинетические и каталитические процессы. Широко применяется микрокулонометрия для определения числа электронов, участвующих в электрохимических процессах.

Кулонометрический метод анализа применяют для определений малых количеств вещества в тех случаях, когда обычные методы электролитического осаждения оказываются недостаточно чувствительными.

В последние годы появились новые варианты кулонометрического анализа, в которых определяемые вещества количественно адсорбируются

на электроде, изготовленном из ацетиленовой газовой сажи, и подвергаются на нем окислению или восстановлению. Такой метод применяют для анализа малорастворимых в воде веществ.

Перспективной является также кулонометрия в расплавах.

Кулонометрический метод очень удобен для автоматических методов контроля, так как регулировать силу протекающего через раствор тока значительно проще, чем регулировать поступление в реакционный сосуд титрующего раствора.

§ 2. АППАРАТУРА

Важной частью аппаратуры для электролиза являются источники постоянного тока: стабилизаторы постоянного тока, выпрямители, аккумуляторы и др.

Стабилизаторы. В зависимости от требований эксперимента применяют стабилизаторы постоянного напряжения и стабилизаторы постоянного тока. Они могут быть выполнены на электролампах и на полупроводниках.

Аккумуляторы. В качестве источников постоянного тока в электроанализе используют свинцовые или щелочные аккумуляторы.

По сравнению со свинцовыми щелочные аккумуляторы значительно легче и механически более прочны. Щелочные аккумуляторы при большой плотности тока допускают разряд почти до нулевого напряжения, что совершенно недопустимо для свинцовых аккумуляторов. Щелочные аккумуляторы можно хранить долгое время в незаряженном состоянии, что также недопустимо для свинцовых аккумуляторов.

Выпрямители. Для преобразования переменного тока в постоянный применяются ламповые и полупроводниковые выпрямители. Подробно условия их эксплуатации описаны в инструкциях к ним, и поэтому мы рассмотрим только принцип их устройства и работы. Общим недостатком всех типов выпрямителей является то, что они не дают постоянного напряжения, так как их работа связана с цепью переменного тока. Для устранения этого недостатка применяют системы из нескольких выпрямителей или применяют их в комбинации с источником постоянного тока — аккумулятором, используя выпрямитель для непрерывной его подзарядки.

Существует несколько кенотронных ламповых выпрямителей. Один из них — электронно-вакуумный выпрямитель представляет собой стеклянный баллон, из которого удален воздух; в баллоне укреплен на вводах вольфрамовая нить, накаливаемая дополнительным источником тока, и анод из никелевой, молибденовой или танталовой пластинки.

Действие выпрямителя основано на том, что в нем ток в виде потока электронов, отрывающихся от накаливаемого катода, может проходить только в тот момент, когда анод заряжен положительно. В момент перемены заряда анода ток прекращается.

Преимуществами этого типа выпрямителей является простота схемы включения, долговечность их стеклянных баллонов по сравнению с ртутными и отсутствие вредных ультрафиолетовых лучей.

В выпрямителе другого типа — газотроне баллон заполнен парами ртути или нейтральным газом. В газотронах проводящими ток частицами являются не только электроны, но и ионы, образующиеся при столкновении электронов с атомами заполняющего газа. Устройство газотронов и схема их включения аналогичны описанным выше схеме и устройству кенотронов. Преимуществом газотронов является возможность получать более сильные выпрямленные токи (например, 6 А при 24 В).

Полупроводниковые элементы. Применяемые в выпрямителях полупроводниковые элементы дают возможность получать как большие, так и малые токи и, что очень важно, исключают

неудобства, связанные с разрядкой и зарядкой аккумуляторов и батарей.

В этих выпрямителях специально обработанный слой полупроводникового материала помещают между двумя металлическими обкладками. В полупроводнике создается тонкий слой, обладающий запирающими свойствами, т. е. способный пропускать ток только в одном направлении. Поэтому при пропускании переменного тока через такую полупроводниковую систему получают пульсирующий постоянный ток. К полупроводниковым выпрямителям относится широко распространенный купроксный выпрямитель, в котором в качестве полупроводникового материала применяется закись меди.

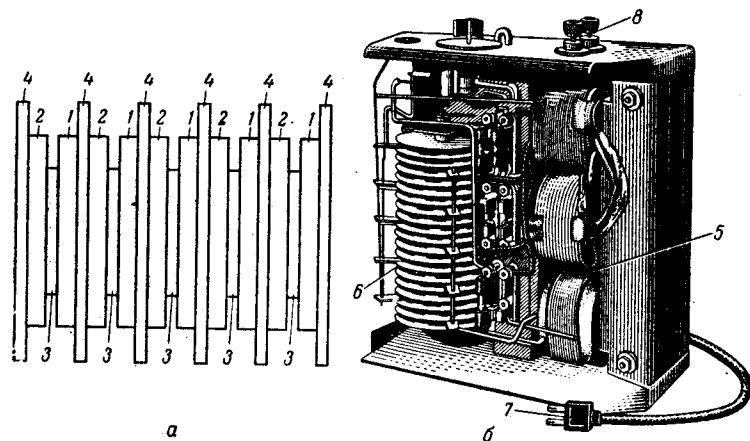


Рис. VIII-11. Купроксный выпрямитель:

а — схема; б — общий вид со снятой крышкой; 1 — свинцовый электрод; 2 — медная пластинка; 3 — слой закиси меди; 4 — пластинка для охлаждения ячеек; 5 — трансформатор; 6 — купроксные ячейки; 7 — ввод переменного тока; 8 — вывод постоянного тока.

Купроксный выпрямитель (рис. VIII-11, а) состоит из медных пластинок 2, покрытых слоем закиси меди 3, соединенных со свинцовыми электродами 1. Между ними помещают пластинки 4, предназначенные для охлаждения ячеек. Выпрямляющее действие элемента сводится к тому, что когда на медь и свинец накладывается некоторая разность потенциалов, образующееся электрическое поле способно вырывать электроны только из меди, но не из закиси меди. Поэтому поток электронов может двигаться только в одном направлении — от меди к свинцу.

На рис. VIII-12 схематично изображен германиевый плоскостной диод-выпрямитель. Такие диоды очень компактны и в зависимости от параметров могут давать выпрямленный ток до 10 А. Полупроводниковые выпрямители можно включать параллельно,

последовательно, комбинировать в разные группы, что очень удобно при составлении различных схем. Эти приборы очень компактны и достаточно устойчивы. Недостатком их является большая чувствительность к изменению температуры, а также явление старения, сопровождающиеся ухудшением выпрямляющих свойств, и т. п.

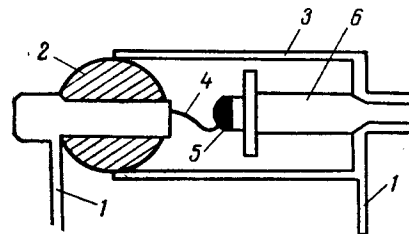


Рис. VIII-12. Германиевый диод-выпрямитель:

1 — контактные выводы; 2 — изолятор; 3 — корпус диода; 4 — верхний токосниматель; 5 — германий; 6 — нижний токосниматель.

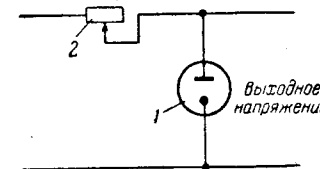


Рис. VIII-13. Схема включения стабиловольта:

1 — стабиловольт; 2 — балластное сопротивление.

Если при работах по электролизу и кулонометрии используют выпрямители, то часто бывает необходимо стабилизировать выходное напряжение. Это осуществляют рядом электронных приборов. Одним из простейших стабилизаторов является стабиловольт, представляющий собой лампу с двумя холодными электродами, заполненную аргоном или неоном. При определенном напряжении на электродах стабиловольта начинается ионизация газа, сильно возрастающая с увеличением напряжения. Электропроводность стабиловольта повышается, и ток, проходящий через него, усиливается. Вследствие этого выходное напряжение в схеме, изображенной на рис. VIII-13, остается почти постоянным.

В случае необходимости можно в схемах применять последовательное или параллельное включение стабиловольтов. Недостатками стабилизирующих схем со стабиловольтами являются: низкий коэффициент полезного действия стабиловольта, невозможность регулировки выходного напряжения, недостаточная стабилизация напряжения. Более совершенны электронные схемы стабилизации, но такие схемы сложны и мы их рассматривать не будем. Необходимо упомянуть, что электронные схемы стабилизации имеют высокий коэффициент стабилизации и допускают плавную регулировку выходного напряжения.

При использовании выпрямителей выходное напряжение может изменяться в связи с колебаниями в сети входного напряжения, поэтому часто возникает необходимость стабилизировать напряжение, получаемое от выпрямителя. Наиболее совершенными являются электронные схемы стабилизации, имеющие высо-

кий коэффициент стабилизации, допускающие плавную регулировку выходного напряжения.

Реостаты. Для установки и поддержания постоянного потенциала или постоянной силы тока в процессе электролиза используют реостаты различных конструкций или специальные автоматические приборы.

Различают реостаты с непрерывным и скачкообразным изменением сопротивления. Конструкции их описаны в соответствующих разделах физики или электротехники и не представляют ничего сложного, поэтому останавливаться на них мы не будем. На реостатах указывается полное их сопротивление и предельная допустимая сила тока. Пользуясь этими данными можно всегда подобрать нужный реостат.

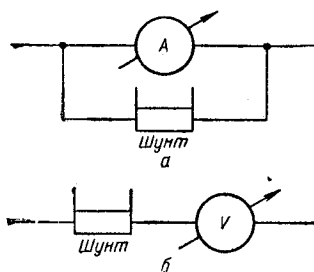


Рис. VIII-14. Шунтирование электроизмерительных приборов:

а — параллельное включение;
б — последовательное включение.

Амперметры, включаемые последовательно с объектами исследования, должны обладать малым внутренним сопротивлением. Вольтметры, включаемые параллельно с объектами исследования, должны обладать большим внутренним сопротивлением.

Иногда приходится измерять амперметром или гальванометром токи в очень широком диапазоне. В этом случае применяют шунтирование (рис. VIII-14). Шунтирование амперметра (или гальванометра) состоит в подключении параллельно амперметру небольшого сопротивления с таким расчетом, чтобы через амперметр проходила только часть измеряемого тока (рис. VIII-14, а). Обычно сопротивление шунта берут равным $1/9$, $1/99$ и $1/999$ собственного сопротивления амперметра. При подключении таких шунтов через прибор проходят только $1/10$, $1/100$ и $1/1000$ измеряемого тока.

В некоторых случаях требуется измерить большее напряжение, чем то, на которое рассчитан данный вольтметр. Тогда последовательно с вольтметром подключают большее сопротивление с тем, чтобы падение напряжения на клеммах самого вольт-

Амперметры и вольтметры. Применяемые в установках для электролиза амперметры и вольтметры должны обладать точностью до сотых ампера и вольт, а иногда даже выше и охватывать шкалы примерно в 10 А по амперметру и 5 В по вольтметру. Для измерения постоянного тока в этих пределах применяют магнитоэлектрические и электромагнитные приборы.

В соответствии с назначением амперметры и вольтметры различаются по значению внутреннего сопротивления.

метра уменьшилось в несколько раз (рис. VIII-14, б). Сопротивление выбирают так, чтобы оно было в 9, 99 и 999 раз больше сопротивления вольтметра. При этом падение напряжения на клеммах вольтметра будет составлять $1/10$, $1/100$ и $1/1000$ измеряемого напряжения. Правда, в практике анализа электролизом шунтирование применяют сравнительно редко; гораздо чаще им пользуются в других электрохимических методах анализа.

Электроды. Электроды — наиболее важная часть установки для электролиза. Обычным материалом для электродов является платина или ее сплавы (например, сплав из 35% платины и 65%

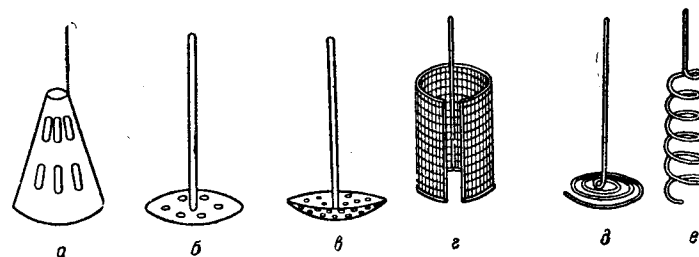


Рис. VIII-15. Типы электродов:

а — электрод для анализа без перемешивания; б — в — электроды, применяемые в комбинации с платиновой чашкой; г — сетчатый электрод; д, е — проволочные электроды.

золота). Для отдельных определений применяют сплавы золота, тантала и другие. Следует отметить, что попытки найти материал, заменяющий платину для любых электрохимических определений, пока успехом не увенчались.

Форма применяемых электродов и их взаимное расположение в ячейке для электролиза могут быть самыми разнообразными. Для ряда определений в качестве электродов применяют платиновые чашки и тигли с припаянными контактами. При этом чашки являются в большинстве случаев вместилищем анализируемого раствора. Часто применяют разнообразные по форме сплошные платиновые электроды. Так, на рис. VIII-15, а показан сплошной электрод, применяемый для анализа без перемешивания раствора; на рис. VIII-15, б и в изображены электроды, применяемые обычно в комбинации с платиновой чашкой.

Наиболее часто при электроанализе применяют сетчатые (рис. VIII-15, г) и проволочные (рис. VIII-15, д, е) электроды. Проволочные спиральные электроды применяют в качестве анодов и при электролизе с ртутным катодом.

Комбинации различных типов электродов, применяемых для электроанализа, показаны на рис. VIII-16.

Как уже упоминалось, для ускорения электролиза необходимо перемешивать раствор. Перемешивание можно осуществлять вращением одного из электродов.

Перемешивание раствора в процессе электролиза осуществляется при помощи вращения электрода или магнитной мешалкой. Можно перемешивать струей индифферентного газа.

Ячейки для электролиза на ртутном катоде. На рис. VIII-17 изображено несколько типов ячеек для проведения электролиза на ртутном катоде с целью разделения некоторых элемен-

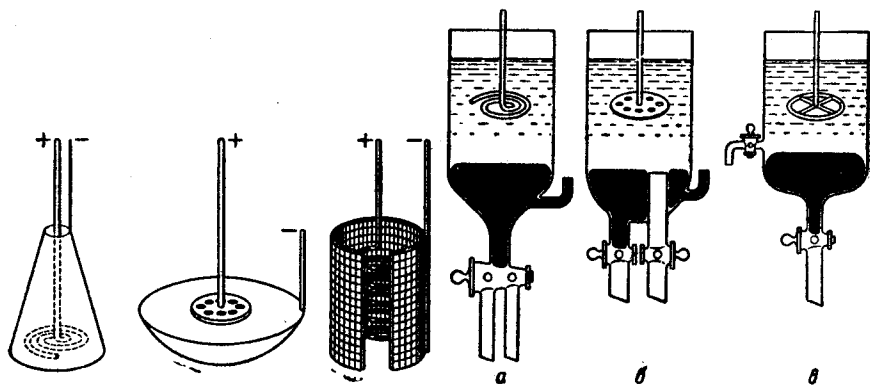


Рис. VIII-16. Комбинации электродов.

Рис. VIII-17. Ячейки для электролиза с ртутным катодом.

тов. Наиболее удобными являются ячейки, показанные на рис. VIII-17, б и в. На дно ячеек помещают 200—300 г ртути, наливают раствор, подлежащий электролизу, и опускают в него платиновый анод. К электродам подводят ток напряжением 7—8 В и силой 4—6 А. Электролиз ведут в течение 30—50 мин. В некоторых случаях окончание электролиза устанавливают по исчезновению реакции раствора на удаляемый ион, например по реакции KNCS на Fe при отделении железа от алюминия, титана и других элементов. После электролиза ртуть выливают через один из кранов, а раствор — через другой. Катодную ртуть промывают несколько раз водой и промывные воды приливают к анализируемому раствору.

Ртутный катод очень часто применяют в кулонометрии. При этом необходимо в процессе электролиза непрерывно обновлять поверхность ртути. Такие исследования проводят в ячейке, изображенной на рис. VIII-17, в, но в сосуд опускают специальную мешалку, которая перемешивает и раствор, и ртуть.

Ячейка другой конструкции для электролиза с непрерывно обновляемой поверхностью ртути показана на рис. VIII-18. В ра-

щающийся «бесконечный» винт 1 поднимает ртуть по трубке 3, и она переливается обратно в раствор через отверстие 2. Этим достигается непрерывное перемешивание ртути в процессе электролиза и обновление поверхности ртутного электрода. Падающие капли ртути перемешивают раствор, подвергающийся электролизу.

Установки для внутреннего электролиза. Установки для внутреннего электролиза без диафрагм очень просты и состоят из анода и катода, соединенных вместе и погруженных в исследуемый раствор. В установках с диафрагмами применяют коллодиевые проницаемые перегородки в виде мешочков, в которые наливают раствор KCl и погружают анод; весь мешочек опускают в анализируемый раствор. Иногда вместо этого аноды покрывают защитной коллодиевой пленкой. Процесс электролитического выделения при этом несколько удлиняется, но зато можно выделить большее количество (до 120 мг) металла.

Особое внимание следует уделять состоянию поверхности анода и контактам между анодом и катодом, которые необходимо защищать самым тщательным образом.

Для упрощения расчетов при кулонометрическом анализе применяют специальный прибор — кулонометр, в котором можно сразу определить произведение силы тока на время или количество электричества, фигурирующее в уравнении Фарадея. На рис. VIII-19 показаны некоторые виды кулонометров.

На рис. VIII-19, а изображена схема весового кулонометра. Катод в этом кулонометре находится в пористом сосуде, заполненном раствором соли металла, легко выделяемого электролизом, например серебра. Анодом служит пластинка того же металла. При пропускании тока через такой кулонометр на катоде выделяется металл и привес катода пропорционален количеству прошедшего электричества. Пористый сосуд, окружающий катод, предохраняет от потерь при случайном отрыве частиц осажденного металла от катода.

Схема объемного кулонометра изображена на рис. VIII-19, б. В этом кулонометре бюретку заполняют раствором, который,

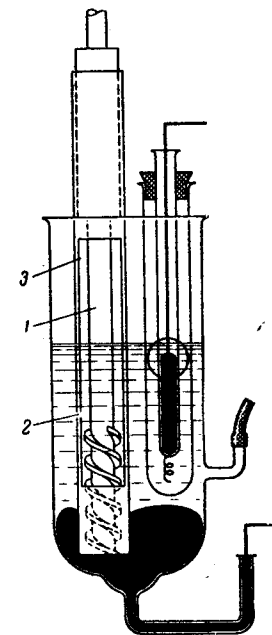


Рис. VIII-18. Ячейка для электролиза с непрерывно обновляемой поверхностью ртути:
1 — бесконечный винт; 2 — отверстие; 3 — трубка.

разлагаясь, образует газообразные вещества. Например, вода с добавкой сульфата натрия разлагается на водород и кислород. В этих условиях водород и кислород, выделяющиеся на катоде и аноде, собираются в термостатированной газовой бюретке и

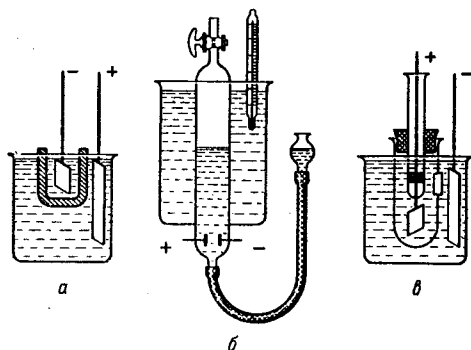


Рис. VIII-19. Кулонометры:

а — весовой; б — объемный; в — титровальный.

их объем пропорционален количеству электричества, прошедшего через прибор.

Схема титровального кулонометра показана на рис. VIII-19, в. Внутреннюю пробирку заполняют раствором какого-либо хорошо восстанавливающегося или окисляющегося вещества, которое в восстановленной или окисленной форме может быть легко оттитровано. В качестве такого веще-

ства можно взять KI (иод, образующийся после окисления KI, может быть легко оттитрован тиосульфатом), соли трехвалентного железа (Fe^{3+} -ионы после восстановления могут быть легко оттитрованы перманганатом или бихроматом калия) и др.

ЛИТЕРАТУРА

- Делахей П. Новые приборы и методы в электрохимии. Пер. с англ. под ред. С. Г. Майрановского. М., Издательство, 1957. 509 с.
Алексеев Н. Г., Прохоров В. А., Чмутов К. В. Современные электронные приборы и схемы в физико-химическом исследовании. М., «Химия», 1971, 495 с.
Речниц Г. А. Электроанализ при контролируемом потенциале. Пер. с англ. Л., «Химия», 1967, 102 с.
Зозуля А. П. Кулонометрический анализ. М., «Химия», 1965. 104 с.

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

§ 1. ТЕОРИЯ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА

Метод анализа, основанный на измерении электропроводности, называется *кондуктометрическим*, или *кондуктометрией*.

Кондуктометрия принадлежит к числу старейших физико-химических методов анализа. Применяется как прямой, так и косвенный кондуктометрический метод анализа.

Электропроводность. В зависимости от природы частиц, переносящих электричество, проводники делятся на проводники первого рода — металлы, в которых перенос электричества осуществляется электронами, и проводники второго рода — растворы, в которых перенос электричества осуществляется ионами. В кондуктометрии мы рассматриваем именно проводники второго рода.

Если сопротивление среды R , то ее электропроводность W равна

$$W = \frac{1}{R} \quad (\text{IX-1})$$

Очевидно, что и единица измерения электропроводности — величина, обратная единице измерения сопротивления; электропроводность измеряется в обратных омах (Ом^{-1}).

На основании известных из физики и физической химии соотношений можно вывести ряд уравнений:

$$R = \rho \frac{L}{S} \quad (\text{IX-2})$$

$$W = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{L} = \kappa \cdot \frac{S}{L} \quad (\text{IX-3})$$

где ρ — удельное сопротивление;
 κ — удельная электропроводность;
 S — площадь сечения проводника;
 L — длина проводника.

Удельным сопротивлением называется сопротивление столба исследуемого вещества длиной в 1 см и площадью сечения 1 см^2 .

Величина, обратная удельному сопротивлению, называется *удельной электропроводностью*.

Удельная электропроводность чистого вещества зависит от его природы, температуры, а электропроводность раствора и от его концентрации*.

Зависимость удельной электропроводности от температуры можно выразить степенным рядом, в котором для практических целей физико-химического анализа достаточно ограничиться первыми тремя членами:

$$\kappa = \kappa_0 (1 + \alpha t + \beta t^2) \quad (\text{IX-4})$$

где α и β — коэффициенты, зависящие от природы растворенного вещества и его концентрации.

Так как в большинстве случаев кондуктометрические измерения проводятся при постоянной температуре, в практике физико-химических методов это уравнение используется редко. В случае

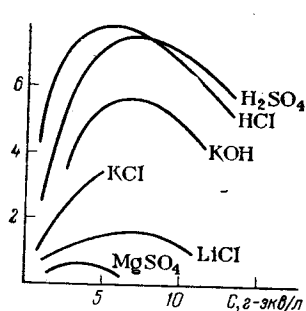


Рис. IX-1. Зависимость удельной электропроводности от концентрации.

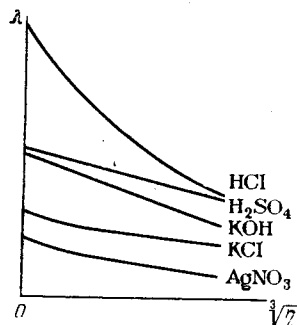


Рис. IX-2. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации.

необходимости значения коэффициентов ρ_0 , α и β могут быть найдены в соответствующих справочниках.

Зависимость электропроводности от концентрации может быть выражена графически; ряд кривых зависимости удельной электропроводности от концентрации показан на рис. IX-1. Как видно из рисунка, многие электролиты имеют максимум электропроводности при концентрации от 5 до 10 г-экв/л.

Во многих случаях вместо удельной электропроводности приходится пользоваться эквивалентной и молярной электропроводностями.

Эквивалентной λ или молярной μ электропроводностью называется удельная электропроводность, отнесенная к числу грамм-эквивалентов η или грамм-молей φ в 1 см³.

* Сводка значений удельной и эквивалентной электропроводностей для растворов различных концентраций неорганических и некоторых органических веществ приведена в «Справочнике химика», т. III, М., «Химия», 1964, см. с. 657—714.

Между этими значениями электропроводности существует простая зависимость:

$$\lambda = \frac{\kappa}{\eta} \quad (\text{IX-5})$$

и

$$\mu = \frac{\kappa}{\varphi} \quad (\text{IX-6})$$

Так же как и удельная электропроводность, молярная и эквивалентная электропроводности зависят от температуры, природы вещества и его концентрации. Особенно важная зависимость молярной и эквивалентной электропроводностей от концентрации. Эта зависимость для большинства электролитов может быть приближенно выражена уравнением:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - a \sqrt{\eta} \quad (\text{IX-7})$$

где a — постоянная.

На рис. IX-2 приведены графики зависимости λ от $\sqrt{\eta}$. Как видно из них, прямолинейность этой зависимости несколько нарушается, что свидетельствует о приближенности приведенного уравнения. При уменьшении концентрации — бесконечно большом разбавлении — эквивалентная электропроводность стремится к постоянному значению — λ_{∞} , зависящему от природы электролита и температуры. Эта величина называется электропроводностью при бесконечном разбавлении или предельной электропроводностью (иногда ее обозначают λ_0).

Эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении может быть представлена как сумма двух слагаемых, зависящих от природы аниона и катиона, которые входят в состав соединения:

$$\lambda_{\infty} = U + V \quad (\text{IX-8})$$

Эти слагаемые называются предельными эквивалентными электропроводностями ионов или их подвижностями. Таким образом, предельная эквивалентная электропроводность равна сумме подвижностей ионов. Значениями подвижностей ионов приходится пользоваться очень часто при расчетах электропроводности разбавленных растворов. Значения подвижностей ионов могут быть найдены в любых справочниках. Для катионов и анионов они колеблются в пределах 35—70 Ом⁻¹·г-экв⁻¹·см², только для двух ионов они выходят за эти значения: для H⁺ $U = 315$ и для OH⁻ $V = 174$ *.

Из уравнения (IX-5) видно, что между эквивалентной электропроводностью и концентрацией существует определенная,

* Подробная сводка подвижностей ионов приведена в «Справочнике химика», т. III, М., «Химия», 1964, см. с. 657—714.

хотя и сложная зависимость. Такая же зависимость существует для удельной и для молярной электропроводности. Это обстоятельство позволяет использовать кондуктометрический метод в качестве прямого метода физико-химического анализа — по значению электропроводности можно непосредственно определить концентрацию анализируемого раствора.

Например, удельная электропроводность чистой известковой воды в зависимости от содержания CaO изменяется следующим образом:

Содержание CaO, г/л . . .	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
$\kappa \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	1,62	3,13	4,57	5,96	7,59	8,60

Построив график зависимости концентрации от электропроводности и найдя электропроводность анализируемого раствора CaO, можно по графику найти его концентрацию. Следует, однако, отметить, что малейшие примеси значительно изменяют электропроводность, искажая результаты анализа.

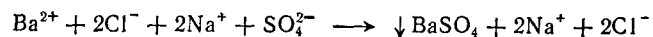
Этот метод имеет ограниченное применение в лабораторной практике, но применяется в автоматическом контроле различных химических производств.

Кондуктометрическое титрование. Значительно большее применение имеет косвенный метод кондуктометрического анализа — кондуктометрическое титрование.

Рассмотрим, как изменяется электропроводность в процессе реакции, на примере осаждения ионов Ba^{2+} ионами SO_4^{2-} :



или



Если к раствору BaCl_2 добавлять концентрированный раствор Na_2SO_4 , то Cl^- -ион остается в растворе неизменным; образующийся BaSO_4 нерастворим, не образует заметного количества ионов и не проводит электричества. Следовательно, в растворе, в результате добавления Na_2SO_4 , ион Ba^{2+} ($U = 55$) заменяется ионом Na^+ ($U = 43,5$). Электропроводность раствора уменьшается, так как более подвижный ион заменяется менее подвижным, а общий объем раствора увеличивается. Это уменьшение электропроводности будет происходить, очевидно, до тех пор, пока все ионы бария, находящиеся в растворе, не перейдут в осадок. Вслед за этим добавление Na_2SO_4 резко увеличит электропроводность раствора, так как концентрация электролитов в растворе возрастает. Строя график в системе удельная электропроводность — объем раствора Na_2SO_4 , получим характерную кривую Σ (рис. IX-3).

Точка перелома представляет собой точку эквивалентности титрования. Зная точку эквивалентности и титр рабочего рас-

твора Na_2SO_4 , можно легко вычислить содержание BaCl_2 в титруемом растворе. Такого типа кривые получаются во всех случаях, когда более подвижный ион заменяется менее подвижным, например, при нейтрализации сильных кислот сильными основаниями очень подвижный H^+ -ион заменяется менее подвижным ионом металла.

О характере кривых кондуктометрического титрования удобно судить, оценивая суммарную электропроводность раствора, исходя из вклада, вносимого каждым ионом. В рассмотренном примере в первоначальном растворе имеются два иона Ba^{2+} и Cl^- , в добавляемом титранте — Na^+ и SO_4^{2-} , ионы бария удаляются из раствора в осадок, и, следовательно, по мере титрования вклад их в электропроводность раствора падает. Ионы хлора остаются в растворе неизменными, и поэтому их вклад остается неизменным. По мере добавления титранта в растворе появляются ионы натрия, повышающие электропроводность раствора. После достижения точки эквивалентности в растворе появятся также избыточные SO_4^{2-} -ионы. Суммируя электропроводность всех ионов в растворе в каждый момент титрования, получаем суммарную кривую титрования Σ .

Рассмотрим другой случай — титрование AgNO_3 раствором BaCl_2 , при этом происходит реакция:

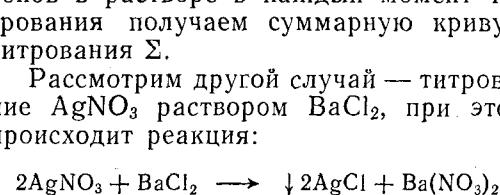
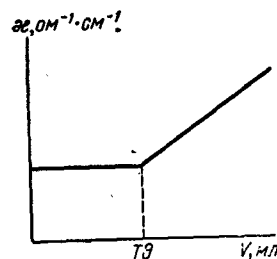


Рис. IX-4. Кривая титрования нитрата серебра хлоридом бария.



При титровании Ag^+ -ион ($U = 54$) заменяется Ba^{2+} -ионом ($U = 55$), что, очевидно, мало сказывается на общей электропроводности раствора. В этом случае в процессе всего титрования до достижения точки эквивалентности электропроводность раствора будет оставаться неизменной, а после нее избыток BaCl_2 вызовет резкое увеличение электропроводности (рис. IX-4).

При кондуктометрическом титровании часто электропроводность и до точки эквивалентности, и за этой точкой возрастает. Такой случай может происходить, например, при титровании

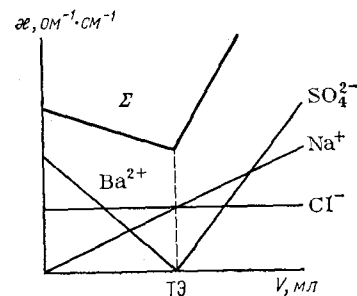


Рис. IX-3. Кривая кондуктометрического титрования хлорида бария сульфатом натрия (Σ) и кривые изменения долей с учетом вклада электропроводностей ионов в процессе титрования.

AgNO_3 раствором HCl , когда в процессе титрования менее подвижный Ag^+ -ион заменяется более подвижным H^+ -ионом. Аналогичное явление происходит при титровании слабой уксусной кислоты сильной щелочью, например NaOH .

В рассмотренных выше примерах считалось, что все соединения, принимающие участие в реакции, почти полностью диссоциированы (сильные электролиты), в последнем примере степень диссоциации уксусной кислоты ($\alpha = 0,013$), в отличие от степени диссоциации ацетата натрия ($\alpha = 0,73$), очень мала. Следовательно, несмотря на то, что при реакции сильно подвижный H^+ -ион ($U = 315$) заменяется менее подвижным Na^+ -ионом ($U = 42,6$), в связи с резким увеличением степени диссоциации электропроводность будет не снижаться, а повышаться. До точки эквивалентности это повышение электропроводности будет незначительным, а за ней, когда в раствор будут введены избыточные Na^+ - и OH^- -ионы, наступит резкое увеличение электропроводности. Однако при построении графиков по электропроводности каждого из ионов, находящихся в растворе, необходимо учитывать некоторые дополнительные обстоятельства. В растворе уксусной кислоты H^+ - и CH_3COO^- -ионов сравнительно мало из-за малой ее диссоциации и электропроводность сравнительно невелика. По мере нейтрализации кислоты образуется ацетат натрия, который практически полностью диссоциирует, поэтому вклад ацетат-ионов в электропроводность непостоянен — он будет возрастать (рис. IX-5). Вклад в электропроводность раствора ионов водорода изменяется нелинейно в связи с тем, что по мере нейтрализации концентрация уксусной кислоты будет уменьшаться и степень ее диссоциации будет увеличиваться. Суммарная кривая электропроводности принимает сложный вид, и точка эквивалентности определяется иногда с трудом. В некоторых случаях можно определить точку эквивалентности по пересечению продолжений спрямленных участков суммарной кондуктометрической кривой.

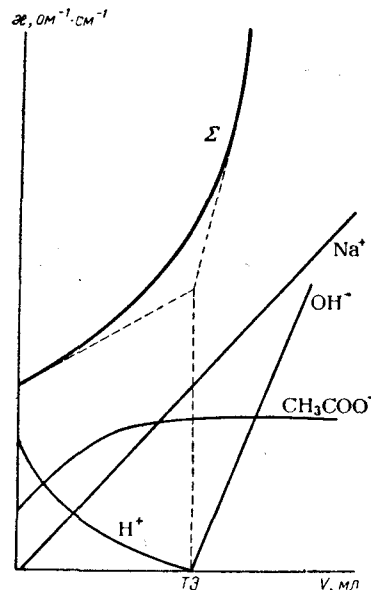


Рис. IX-5. Кривая кондуктометрического титрования уксусной кислоты гидроокисью натрия (Σ) и кривые изменения долей электропроводности ионов в процессе титрования.

лидации кислоты образуется ацетат натрия, который практически полностью диссоциирует, поэтому вклад ацетат-ионов в электропроводность непостоянен — он будет возрастать (рис. IX-5). Вклад в электропроводность раствора ионов водорода изменяется нелинейно в связи с тем, что по мере нейтрализации концентрация уксусной кислоты будет уменьшаться и степень ее диссоциации будет увеличиваться. Суммарная кривая электропроводности принимает сложный вид, и точка эквивалентности определяется иногда с трудом. В некоторых случаях можно определить точку эквивалентности по пересечению продолжений спрямленных участков суммарной кондуктометрической кривой.

В некоторых случаях в процессе титрования электропроводность может сперва увеличиваться, а затем за точкой эквивалентности оставаться почти неизменной. Такой вид кривой получается при титровании уксусной кислоты раствором аммиака. До точки эквивалентности подвижный H^+ -ион ($U = 315$) заменяется менее подвижным NH_4^+ -ионом ($U = 63,6$), и электропроводность должна была бы уменьшаться, однако наряду с этим сравнительно мало диссоциированная уксусная кислота превращается в более диссоциированный ацетат аммония. Суммарное действие этих явлений приводит к небольшому увеличению электропроводности в процессе титрования. За точкой эквивалентности прибавление избытка слабого основания — аммиака почти не будет влиять на электропроводность и она останется неизменной. Аналогично протекает кондуктометрическое титрование борной кислоты. Кривые титрования этих кислот приведены на рис. IX-6.

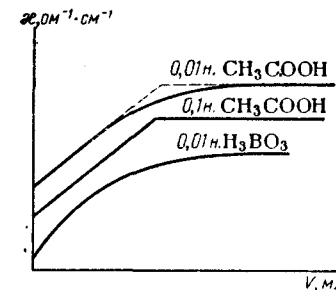


Рис. IX-6. Кривые кондуктометрического титрования слабых кислот (CH_3COOH и H_3BO_3) слабым основанием.

Изменение электропроводности раствора может происходить в процессе комплексообразования. Это связано с тем, что многие комплексы, особенно хелатные, не диссоциируют и не являются электропроводниками. В связи с этим в процессе титрования происходит изменение электропроводности, а в точке эквивалентности наблюдается перегиб кривой. Иногда в случае образования нескольких комплексов различного состава таких перегибов может быть несколько.

Однако резкие перегибы на кривых кондуктометрического титрования (см. рис. IX-3 и IX-4) могут быть получены только в очень редких случаях; в большинстве случаев в точке эквивалентности получается достаточно плавный изгиб (см. рис. IX-5). Точку эквивалентности на таких кривых находят путем продолжения прямолинейных участков кривой до их пересечения.

Иногда, особенно при титровании в неводных растворителях, процесс титрования осложняется явлениями комплексообразования. В этом случае кривые титрования принимают очень сложный вид и точка эквивалентности определяется с трудом.

В кондуктометрическом титровании могут быть использованы методы нейтрализации, осаждения и комплексообразования. Во всех случаях характер кривых титрования зависит от констант диссоциации K реагирующих кислот и оснований, произведений растворимости образующихся осадков, констант диссоциации образующихся комплексов и концентрации титруемого

вещества С. Практически установлено, что для получения четких кривых титрования методом нейтрализации при использовании в качестве титранта сильной кислоты или основания необходимо, чтобы сохранялось условие $СК > 5 \cdot 10^{-7}$.

Константа диссоциации очень сильно зависит от природы растворителя, поэтому очень часто в неводных средах можно оттитровать такие слабые кислоты, которые не титруются в воде. Особенно большое искажение в ход кондуктометрических кривых вносит гидролиз образующихся в процессе титрования солей.

При кондуктометрическом титровании по методу осаждения искажение кривой титрования происходит вследствие частичной растворимости осадка. Чем больше произведение растворимости осадка, тем больше увеличение электропроводности в точке эквивалентности за счет его растворимости и тем менее резкий переход в этой точке. Для получения хороших результатов титрования необходимо, чтобы электропроводность насыщенного раствора над осадком не превышала 1% электропроводности раствора после осаждения 50% всех ионов, подвергающихся осаждению. Это условие соблюдается, если произведение растворимости ионов составит для солей типа АВ $< 2,5 \cdot 10^{-5}$ и для солей типа $A_2B < 2,5 \cdot 10^{-7}$.

При кондуктометрическом титровании методом осаждения ошибка может возникнуть также в результате обычных аналитических ошибок осаждения, например вследствие адсорбции ионов из раствора осадком или неопределенности состава осадка. В некоторых случаях необходимо считаться со скоростью образования осадка. Если эта скорость мала, то изменение электропроводности идет очень медленно: иногда до установления постоянной электропроводности приходится выжидать 5—10 мин после добавления каждой порции осадителя. Ясно, что в этом случае применение кондуктометрического титрования теряет всякий смысл.

Кондуктометрическим методом могут быть проанализированы сложные смеси, например смесь сильной и слабой кислот, смеси хлоридов и бромидов и т. д. В этих случаях на кондуктометрических кривых титрования получаются два перегиба — соответственно двум точкам эквивалентности (рис. IX-7). Первая точка эквивалентности соответствует содержанию оттитрованной более сильной кислоты или менее растворимого осадка, по разности объемов титранта, соответствующих двум точкам эквивалентности, находят содержание оттитрованной слабой кислоты или более растворимого осадка.

В некоторых случаях, особенно в неводных растворителях, на кривых кондуктометрического титрования можно обнаружить и больше перегибов (4—5), соответствующих точкам эквивалентности нескольких веществ.

Для проведения кондуктометрического титрования необходимо измерять сопротивление раствора или его электропроводность. Определение электропроводности раствора проводят при помощи мостика Кольрауша (рис. IX-8), аналогичного известному мостику Уитстона, с той только разницей, что для предотвращения электролиза исследуемого раствора применяют переменный ток.

В качестве источника тока I применяют зуммер или высокочастотный генератор. Если в точке с ток правого и левого плеча

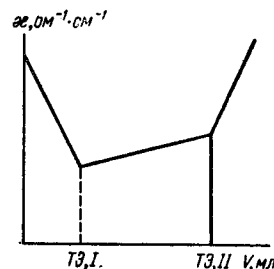


Рис. IX-7. Кривая кондуктометрического титрования смеси веществ.

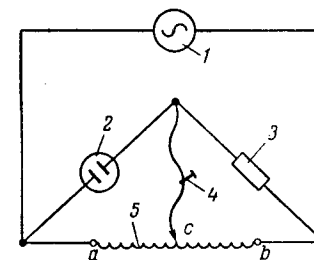


Рис. IX-8. Схема мостика Кольрауша:

1 — источник переменного тока; 2 — ячейка с исследуемым раствором; 3 — постоянное сопротивление; 4 — телефон-индикатор переменного тока; 5 — измерительный мостик с клеммами а и б.

схемы скомпенсирован, то по диагонали ток протекать не будет и телефон или другой индикатор переменного тока 4 его не обнаружит. В этом случае, согласно закону Кирхгофа, можно составить ряд соотношений:

$$\frac{R_x}{l_1} = \frac{R_{ст}}{l_2}, \quad R_x = R_{ст} \frac{l_1}{l_2}, \quad W_x = W_{ст} \frac{l_2}{l_1},$$

$$W_x = W_{ст} \frac{l - l_1}{l_1}, \quad W_x = W_{ст} \frac{100 - l}{l}$$

где R_x, W_x — сопротивление и электропроводность раствора в ячейке 2; $R_{ст}, W_{ст}$ — сопротивление и электропроводность постоянного сопротивления 3; l, l_1, l_2 — общая длина измерительного мостика и длина отрезка его ac и bc .

Таким образом, по экспериментально определяемым величинам R, l_1 и l_2 можно определить электропроводность измеряемого раствора. В ряде случаев, если общая длина мостика l постоянна 100 или 1000 единиц, эти расчеты могут быть упрощены с использованием последней приведенной формулы.

В настоящее время в практике кондуктометрического анализа стали использовать безэлектродную *низкочастотную кондуктометрию*. Принципиальная схема установки для низкочастотной кондуктометрии приведена на

рис. IX-9. В этой установке возбуждающий трансформатор T_1 связан кольцевой ячейкой, заполненной анализируемым раствором, с измерительным трансформатором T_2 . Отношение возбужденной в трансформаторе T_2 электродвижущей силы E к напряжению U в возбуждающем трансформаторе T_1 пропорционально электропроводности раствора и зависит от константы K , характеризующей установку. При стабильном напряжении возбуждающего трансформатора электропроводность пропорциональна показаниям милливольметра. Подобное измерение электропроводности очень просто; в возбуждающем трансформаторе можно использовать технический ток с частотой

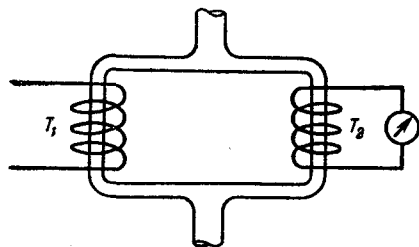


Рис. IX-9. Схема установки для безэлектродной низкочастотной кондуктометрии.

этим показаниям можно легко рассчитать сопротивление раствора и его электропроводность. В таком методе полностью устранена поляризация электродов, влияние емкостных составляющих. Этот метод удобен для исследований электропроводности в непрерывном потоке.

Высокочастотное титрование. Видоизменением кондуктометрического метода является высокочастотное титрование, которое, благодаря ряду особенностей, в значительной степени заменило старый кондуктометрический метод. В этом методе исследуемый раствор подвергают действию электрического поля высокой частоты. Под действием переменного поля обычных частот ионы в растворе колеблются около некоторого состояния равновесия. По мере увеличения частоты переменного тока пределы колебаний уменьшаются, и, наконец, наступает момент, когда ионы в растворе практически будут оставаться неподвижными. Вместе с этим высокие частоты деформируют молекулы, с чем связана так называемая *деформационная поляризация*. Под действием высокой частоты может также происходить перемещение (вращение) молекул в переменном электрическом поле — их *ориентационная поляризация* (последняя относится только к полярным молекулам).

Оба типа поляризации приводят к перемещению зарядов в растворе — к возникновению в растворе кратковременных токов (с продолжительностью порядка миллионных долей секунды). Вследствие поляризации молекул происходит изменение не только проводимости, но и диэлектрических свойств и магнитной

50 Гц. В некоторых конструкциях вместо кольцевой ячейки можно воспользоваться прямолинейным участком трубопровода, на котором помещают две катушки.

Применяя датчики такого типа, удобно измерять электропроводность агрессивных жидкостей; датчики легко очищаются.

Для кондуктометрических измерений применяют также четырехэлектродный потенциометрический метод измерения. При этом на внешние электроды подают ток определенной силы, а на двух внутренних электродах при помощи потенциометра определяют разность потенциалов. По

проницаемости раствора. Таким образом, в процессе высокочастотного титрования наблюдают за изменением электропроводности, диэлектрической и магнитной проницаемости раствора.

Сложность зависимости этих величин от состава раствора затрудняет проведение прямого высокочастотного анализа, и поэтому высокочастотный метод чаще применяют как косвенный физико-химический метод в виде высокочастотного титрования.

Основным узлом установки для высокочастотного титрования является генератор высокочастотных колебаний. Частота колебаний генератора оказывает сильное влияние на характер кривых титрования (рис. IX-10). Как видно из рисунка, наиболее четко точка эквивалентности определяется при частотах свыше 25—30 МГц.

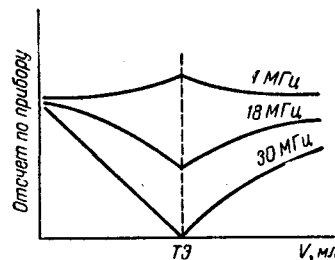


Рис. IX-10. Характерные кривые высокочастотного титрования в зависимости от частоты колебаний.

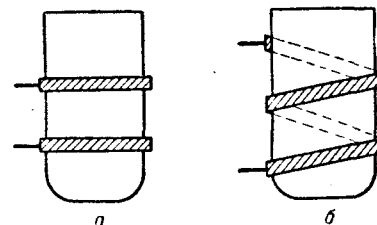


Рис. IX-11. Ячейки для высокочастотного титрования: а — конденсаторная; б — индуктивная.

В одних схемах (Z -метрических) высокочастотный генератор является только источником тока, а показателем процессов, происходящих в ячейке, является сопротивление или электропроводность исследуемого раствора. В других схемах (Q -метрических, F -метрических) изменения, происходящие в ячейке, влияют на режим работы генератора, и изменения режима работы генератора характеризуют процессы, происходящие в ячейке.

Другой важной деталью высокочастотной установки является сама ячейка. Характерная особенность ячейки та, что в ней электроды не соприкасаются с исследуемым раствором. Стекло стенок ячейки не оказывает существенного сопротивления прохождению токов высокой частоты, и поэтому совершенно безразлично, находятся ли электроды в растворе или отделены от него стеклянной стенкой.

Ячейки для высокочастотного титрования делятся на два типа: конденсаторные (рис. IX-11, а) и индуктивные (рис. IX-11, б). В ячейках конденсаторного типа изменяемыми параметрами являются емкость, зависящая от диэлектрической проницаемости

раствора, и сопротивление раствора в ячейке. Оба параметра меняются в процессе титрования, и по их изменению может быть определена точка эквивалентности. В ячейках индуктивного типа изменяемыми параметрами является индуктивность ячейки,

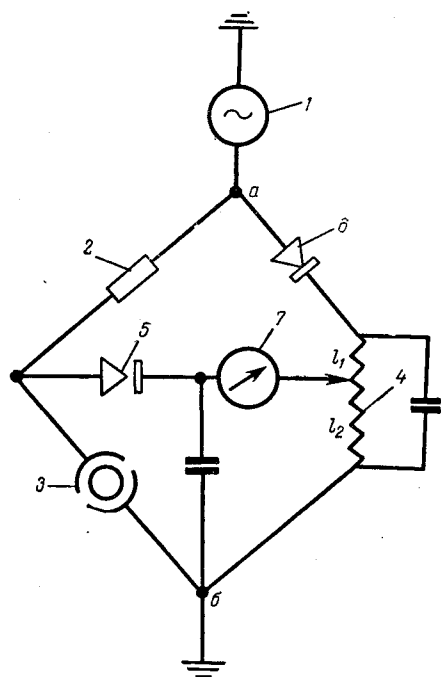


Рис. IX-12. Схема для Z-метрического титрования:

1 — генератор; 2 — постоянное сопротивление; 3 — ячейка; 4 — измерительные мостики; 5, 6 — выпрямительные диоды; 7 — микроамперметр.

при проведении титрования можно при постоянном положении движка уравнительного сопротивления 4 вести отсчеты по микроамперметру или, устанавливая микроамперметр каждый раз на нуль, вести отсчеты по измерительному реостату. Строя график титрования в системе: сила тока — объем титранта или отношение отрезков измерительного сопротивления — объем титранта, находят точку эквивалентности.

В высокочастотных титриметрах второго типа — Q-метрах основную часть прибора составляет трехточечный автогенератор 1 (рис. IX-13). Его рабочая частота определяется индуктивностью измерительной ячейки 2, емкостями настроечных конденсаторов 3 и 4 и другими деталями схемы, которые подбираются

почти не зависящая от природы раствора в ячейке, и ее сопротивление, зависящее от состава раствора. Как в первом случае, изменение этих параметров позволяет найти точку эквивалентности.

Рассмотрим основные схемы высокочастотного титрования. Одной из простейших схем является схема для Z-метрического титрования (рис. IX-12). Эта схема аналогична мостику Кольерауша. Ток высокой частоты подается к точкам а и б схемы. Одно плечо схемы составляет ячейка 3 и отрезок l_2 измерительного мостика 4. Второе плечо постоянное сопротивление 2 и отрезок l_1 измерительного мостика 4. В момент компенсации в диагонали схемы ток не протекает. Для использования в качестве индикатора тока микроамперметра 7 переменный ток выпрямляется диодами 5 и 6. При

в зависимости от условий работы. Измерительной частью прибора является микроамперметр 5. При работе прибора любое изменение состава раствора в измерительной ячейке приводит к изменению ее индуктивности, что в свою очередь приводит к изменению сеточного тока, фиксируемого микроамперметром. Анализируемый раствор наливают в ячейку 2 и при помощи регулировочного реостата 6 выводят стрелку измерительного

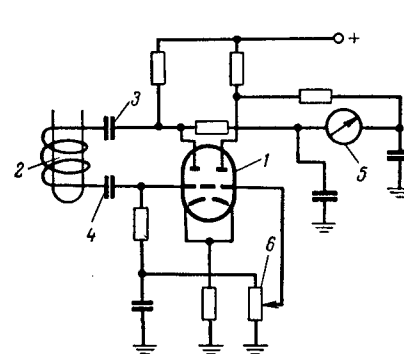


Рис. IX-13. Схема для Q-метрического титрования:

1 — трехточечный автогенератор; 2 — измерительная ячейка; 3, 4 — настроечные конденсаторы; 5 — микроамперметр; 6 — регулировочный реостат.

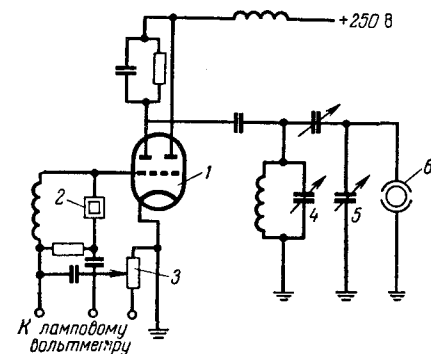


Рис. IX-14. Схема для F-метрического титрования:

1 — генератор; 2 — кварцевый резонатор; 3 — измерительное сопротивление; 4, 5 — измерительные конденсаторы; 6 — измерительная ячейка.

микроамперметра на нулевое деление. Затем начинают титрование, отсчитывая после каждой добавки титранта показания микроамперметра. По этим данным строят кривую титрования.

В приборах третьего типа — F-метрах, принципиальная схема которых приведена на рис. IX-14, используется влияние диэлектрической проницаемости анализируемого раствора на частоту генерируемых колебаний. Основным узлом этого прибора является генератор 1 с двумя колебательными контурами в анодной и сеточной цепи. Этот же генератор является индикатором колебаний; при совпадении генерации теневой сектор прибора закрывается. В сеточную цепь введен кварцевый резонатор 2, обеспечивающий узкие пределы резонансных частот. При работе с этим прибором заполняют титруемым раствором ячейку 6 и при помощи измерительного сопротивления 3 устанавливают стрелку лампового вольтметра на нулевое деление. После этого измерительным конденсатором 4 вводят прибор в режим генерации, тогда теневой сектор генератора закрывается. При добавлении титранта генерация нарушается и теневой сектор открывается. При помощи измерительного конденсатора 5 восстанавливают

состояние генерации и по его отсчетам и объему титранта строят график титрования.

Все приведенные схемы упрощены. В рабочие схемы установок для высокочастотных титрований входит ряд ламп, служащих выпрямителями, усилителями, а также настроечные элементы: конденсаторы, сопротивления, катушки самоиндукции и др.

В отличие от кондуктометрического высокочастотное титрование отражает более сложные изменения, происходящие в растворе. Преимущества высокочастотного титрования по сравнению с кондуктометрическим следующие.

1. Отсутствует соприкосновение металлических электродов с раствором, в результате чего становятся невозможными поляризация электродов и химическое взаимодействие материала электродов с раствором.

2. Возможно титрование водных растворов в присутствии эмульсий диэлектриков (масел, смол).

3. Более просто осуществляется титрование в неводных средах. Высокочастотное титрование можно использовать для титрований по методу нейтрализации, осаждения, комплексообразования и окисления — восстановления.

Недостатком высокочастотного титрования является сложность аппаратуры и трудность ее настройки, и все же это весьма перспективный метод анализа при использовании его для непрерывного производственного контроля.

§ 2. АППАРАТУРА

В кондуктометрических и в высокочастотных приборах различают следующие основные узлы:

- а — источник высокочастотного тока;
- б — измерительный блок;
- в — указатель тока;
- г — ячейки для титрования.

Источники высокочастотного тока. Простейшим источником высокочастотного тока является зуммер (рис. IX-15). Принцип действия его заключается в следующем. Постоянный ток, протекающий через катушки 1, намагничивает стержни 2, которые притягивают пластинчатую пружину 3. В результате притяжения пружины к магнитам контакт между пружинной и винтом 4 нарушается, цепь оказывается разорванной и течение тока прекращается. Вместе с тем исчезает и магнитное поле, притягивающее пружину 3, она возвращается в первоначальное положение, и цепь замыкается.

Таких колебаний пластинка зуммера совершает 100—200 в минуту. Зуммер является очень несовершенным источником высокочастотных колебаний, и его по возможности заменяют дру-

гими источниками. Однако он еще встречается в старых мостиках Кольрауша.

В современных схемах в качестве источника высокочастотного тока часто применяют ламповые генераторы. Схема одного из простых ламповых генераторов показана на рис. IX-16. Батарея аккумуляторов 1 накаливает нить лампы 3, которая начинает испускать поток электронов. Под влиянием напряжения, налагаемого от аккумуляторной анодной батареи 2, в лампе возникает поток электронов от нити через сетку к аноду. Анодный

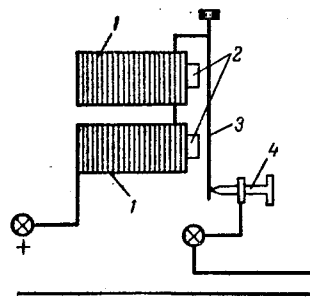


Рис. IX-15. Схема зуммера:
1 — катушки; 2 — стержни; 3 — пружина;
4 — винт.

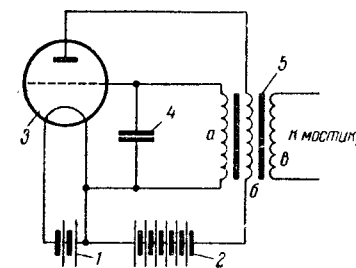


Рис. IX-16. Схема лампового генератора высокочастотного тока:
1 — батарея аккумуляторов; 2 — аккумуляторная анодная батарея; 3 — лампа;
4 — конденсатор; 5 — катушка.

ток, проходя по катушке 5, возбуждает ток в обмотке а, соединенной с колебательным контуром, присоединенным к сетке лампы. При нарастании анодного тока обкладка конденсатора 4, присоединенная к сетке, заряжается отрицательно, анодный ток уменьшается, что в свою очередь приводит к колебательной разрядке конденсатора. По мере разрядки конденсатора потенциал сетки уменьшается, что приводит к возрастанию анодного тока, и описанный процесс повторяется. В анодном контуре возникают высокочастотные колебания, индуктирующиеся в катушке в, которую присоединяют к измерительному блоку. В схемах высокочастотных кондуктометрических титраторов в качестве источника тока, как это показано выше, используются различные ламповые генераторы высокочастотных колебаний, дающие частоту для Z-метрических титраторов порядка 30—40 мГц, для Q-метрических титраторов — 5—10 мГц, для F-метрических титраторов — 0,1—0,5 мГц. Все эти установки снабжены рядом элементов настройки: переменными и постоянными конденсаторами, сопротивлениями, катушками самоиндукции, выпрямительными лампами, позволяющими питать приборы силовым током без аккумуляторов, и др.

Измерительный блок. В схемах для кондуктометрического анализа в качестве измерительного блока применяется мостик Кольрауша (см. рис. IX-8). В качестве измерительных сопротивлений, входящих в схему, могут быть использованы самые разнообразные реостаты и мостики. В качестве реостатов используют обычный струнный реостат из нихромовой или платиноиридиевой проволоки. Положение движка определяет соотношение отрезков l_1 и l_2 (см. рис. IX-8). Для изменения длины измерительной проволоки в некоторых случаях используют барабанный реохорд. Очень удобны декадные мостики сопротивления, используемые в большинстве современных приборов. Схема такого двухдекадного мостика показана на рис. IX-17. Концы a и b являются концами мостика, а конец c соответствует положению движка. При любом положении переключателей общее сопротивление мостика постоянно и равно 100 Ом. Поворотом переключателей можно создать любое соотношение плеч мостика относительно движка. Например, положение, изображенное на рис. IX-17, соответствует соотношению $ac:bc = 36:64$. Такие пяти-, восьми-, десяти-, двадцати- и пятидесятидекадные мостики позволяют вести отсчеты с точностью до пятого — восьмого знака.

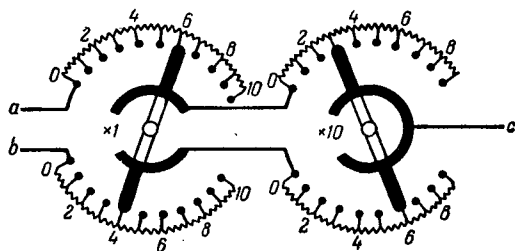


Рис. IX-17. Схема двухдекадного мостика сопротивления.

В качестве постоянных сопротивлений или меняющихся скачкообразно используются различного типа стационарные, штепсельные и рычажные магазины сопротивлений. С их помощью можно устанавливать любое постоянное сопротивление.

В высокочастотных установках в качестве измерителей используются точные микроамперметры и калиброванные конденсаторы переменной емкости. В схему этих узлов входят ряд конденсаторов, постоянных и переменных сопротивлений, катушки самоиндукции, служащие для настройки этого узла.

Указатель тока. В качестве простейшего указателя переменного тока применяют телефон. При прохождении переменного тока через телефон в нем слышен звук. В момент компенсации токов звук исчезает или достигает минимума. Работа с телефонами вообще довольно утомительна и требует некоторого

навыка. Более удобной, но более сложной является работа со специальными гальванометрами переменного тока или с выпрямительными устройствами. Гальванометры переменного тока в кондуктометрии применяются сравнительно редко главным образом из-за их малой доступности и сложности обращения с ними. и поэтому мы на них останавливаться не будем.

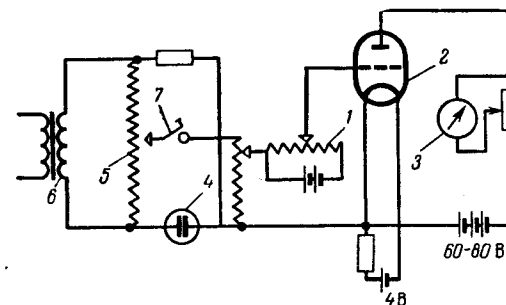


Рис. IX-18. Ламповая схема мостика Кольрауша:

1 — реостат для регулирования сеточного потенциала; 2 — радиолампа; 3 — гальванометр постоянного тока; 4 — ячейка для измерения электропроводности; 5 — измерительный мостик; 6 — трансформатор переменного тока; 7 — переключатель.

В кондуктометрии широко применяются выпрямительные ламповые схемы мостика Кольрауша, позволяющие работать с гальванометрами постоянного тока.

На рис. IX-18 приведена простейшая ламповая схема мостика Кольрауша. При выключенной цепи измерительного мостика 5 регулируют при помощи реостата 1 сеточный потенциал лампы 2 так, чтобы ток через лампу не проходил, при этом стрелка измерительного гальванометра 3 будет в нулевом положении. Если сопротивление ячейки не компенсировано, то при включении измерительного мостика с помощью переключателя 7 в цепи мостика протекает ток и потенциал сетки нарушается, что приводит к протеканию тока через лампу. Измерительный гальванометр 3 указывает наличие тока. Когда при помощи измерительного мостика 5 сопротивление ячейки скомпенсировано, ток прекращается и по гальванометру видно, что ток снова отсутствует.

В ряде высокочастотных установок используются некомпенсационные схемы, и поэтому узлы указателя тока в них отсутствуют. Кривые титрования строятся непосредственно по изменениям показаний того или другого измерительного прибора в процессе титрования. В некоторых случаях и при кондуктометрическом титровании кривую титрования строят не по показаниям измерительного мостика, а по показаниям гальванометра, используемого в качестве индикатора тока при постоянной установке движка реохорда.

Аппараты для кондуктометрии и высокочастотного титрования. В лабораторной практике широко применяют реохордный мост Р-38, выпускаемый отечественной промышленностью. На рис. IX-19 приведена его схема. Мост работает на переменном

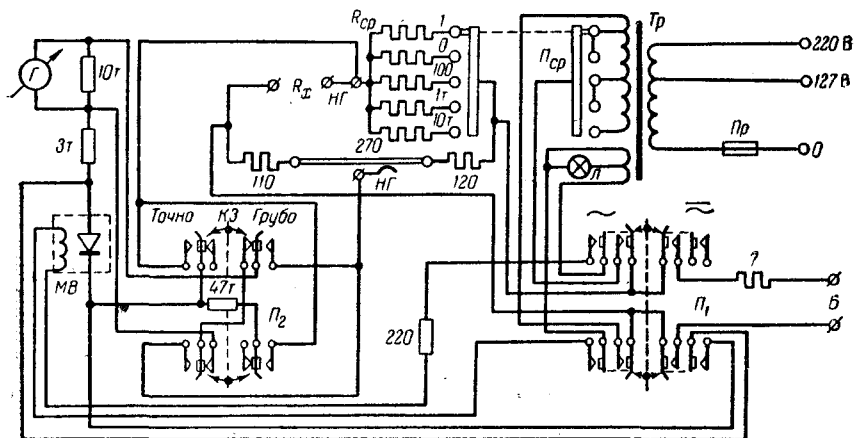


Рис. IX-19. Схема реохордного моста Р-38.

токе, подключаемом к клеммам 220 или 127 В, или на токе от внешнего высокочастотного генератора, подключаемом к тем же клеммам. Мост пригоден и для измерений сопротивления металлических проводников (если пользоваться постоянным током); в этом случае к клеммам Б подключают аккумуляторную батарею. Включение того или другого источника питания осуществляют при помощи переключателя Π_1 . В качестве измерительного сопротивления служит круговой реостат, в качестве постоянного сопротивления — набор сопротивлений R от 1 до 10 000 Ом. Измерителем является чувствительный стрелочный гальванометр Γ с нулем по середине шкалы, включаемый через выпрямитель MV или внешний гальванометр, подключенный к клеммам $H\Gamma$. Мы не останавливаемся на деталях работы этого моста, так как они достаточно подробно изложены в инструкциях к нему и руководствах к практическим работам по кондуктометрическому анализу.

Внешний вид установки для Z-метрического высокочастотного титрования показан на рис. IX-20. Прибор выпускается на рабочее напряжение 110 и 220 В, которое устанавливают специальным переключателем на задней стенке прибора.

Для проведения титрования включают прибор и магнитную мешалку, пользуясь выключателями 1 и 9. При включении прибора загорается сигнальная лампа 7. Дают нагреться электронной лампе прибора в течение 5 мин и кнопкой 8 (регулирование)

устанавливают стрелку гальванометра 3 на 80-м или 100-м делении шкалы. Переключатель 6 (чувствительность) устанавливают на деление 1,5 или 10 в зависимости от степени изменения электропроводности в процессе титрования. Кнопкой 2 (компенсация) стрелку гальванометра снова устанавливают на 80-м или 100-м делении. После этого прибор готов к работе. Наливают в стакан ячейки определяемый раствор и кнопкой 2 компенсатора снова устанавливают стрелку гальванометра на выбранное деление. После этого, не меняя настройки прибора, титруют, отсчитывая показания гальванометра после каждой добавки реагента. Чертят график изменения показаний гальванометра в зависимости от добавленного объема титруемого раствора, и по резкому перегибу на кривой титрования определяют точку эквивалентности.

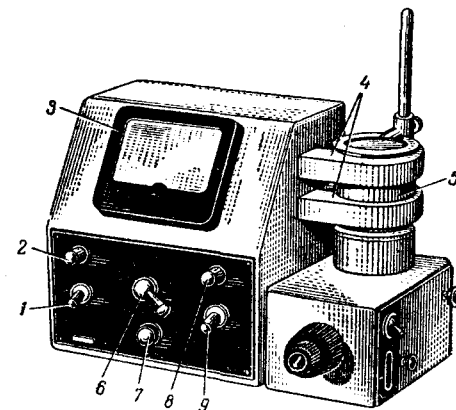


Рис. IX-20. Общий вид высокочастотного титриметра:

1, 9 — выключатели; 2 — кнопка компенсатора; 3 — гальванометр; 4 — электроды; 5 — сосуд для титрования; 6 — переключатель; 7 — сигнальная лампа; 8 — кнопка регулятора.

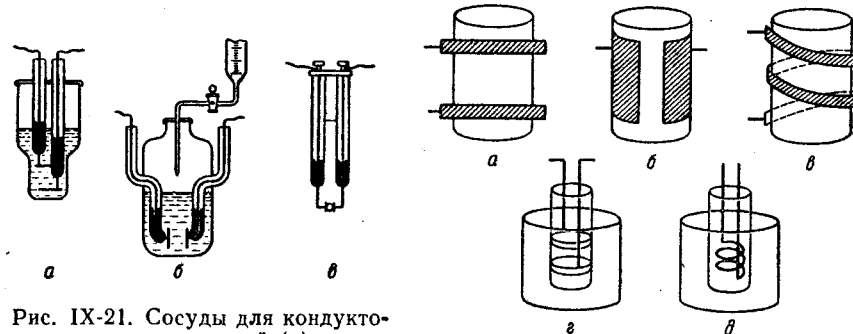


Рис. IX-21. Сосуды для кондуктометрических измерений (а) и титрований (б) и погружной электрод для технического анализа (в).

Рис. IX-22. Сосуды для высокочастотного титрования.

Сосуды для определения электропроводности и титрования. Для кондуктометрических измерений применяют специальные сосуды (рис. IX-21, а). Сосуд, изображенный на рис. IX-21, б, применяют для кондуктометрических титрований. Электроды изготовляют из платины и платинируют, как описано ниже.

Последнее время платиновые электроды с успехом заменяют электродами из нержавеющей стали для малоагрессивных сред или графитовыми электродами. Для кондуктометрических измерений в техническом анализе часто применяют погружной электрод (рис. IX-21, в). Этот электрод смонтирован в специальной обойме. Электрод погружают непосредственно в сосуд, в котором ведется титрование. Стеклообразная бусинка, впаянная между электродами, препятствует их сближению.

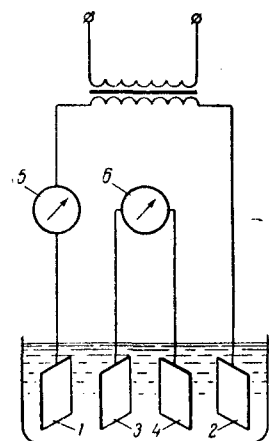


Рис. IX-23. Установка для кондуктометрического титрования в четырехэлектродной ячейке:

1, 2 — внешние электроды;
3, 4 — внутренние электроды;
5 — миллиамперметр;
6 — милливольтметр.

силы, измеряемый миллиамперметром 5. Падение потенциала между измерительными внутренними электродами 3 и 4 измеряют милливольтметром 6, по показаниям которого и судят об изменениях электропроводности анализируемого раствора.

Термостатирование. Как уже указывалось, электропроводность зависит от температуры. Поэтому при проведении кондуктометрических исследований необходимо следить за температурой. При обычных титрованиях этот вопрос большого значения не имеет, но при особо точных анализах обязательно требуется соблюдать постоянную температуру. Это достигается термостатированием кондуктометрической ячейки. В ряде производственных схем кондуктометров, рассмотренных ниже, предусматривается включение специальных компенсаторов температуры, приводящих кондуктометрические данные к постоянной заданной температуре.

Сосуды для высокочастотного титрования. Для высокочастотного титрования применяют сосуды, особенностью которых, как указано выше, является отсутствие непосредственного соприкосновения титруемого раствора с электродами. Некоторые сосуды для высокочастотного титрования показаны на рис. IX-22. В сосудах а, б и в электроды укреплены на внешней стороне сосуда для титрования, в сосудах г и д они помещены в специальные пробирки и опускаются в сосуд для титрования. Во всех случаях контакт между раствором и электродами отсутствует, и поэтому нет необходимости применять дорогие платиновые электроды.

Ячейка для измерения электропроводности потенциометрическим методом. Для потенциометрических измерений электропроводности применяют четырехэлектродную ячейку (рис. IX-23). На внешние электроды 1 и 2 подают переменный ток постоянной

§ 3. ПРАКТИКА КОНДУКТОМЕТРИИ

Кондуктометрическим титрованием могут быть определены многие ионы. Процесс титрования примерно одинаков для всех ионов и ведется обычно в нейтральной среде. Сборка необходимой аппаратуры не вызывает особых затруднений. Если имеется готовый мостик, то сборка сводится к подключению к соответствующим его клеммам аккумулятора, телефона и сосуда для титрования. Если готового мостика нет, его собирают из отдельных частей, как это описано выше.

Платинирование электродов. Платинирование электродов, т. е. нанесение на электроды слоя платины, необходимо для уменьшения их поляризации. Для платинирования готовят раствор, содержащий 3% платинохлористоводородной кислоты и 0,02—0,03% ацетата свинца. Кондуктометрический сосуд заполняют раствором так, чтобы электроды были целиком погружены в него, и пропускают через раствор ток от аккумулятора (плотность тока должна быть не больше 0,02 А/см²). Каждую минуту меняют направление тока, переключая полюса. Электролиз ведут в течение 5—10 мин. Когда на электродах осядет плотный слой платиновой черни, сливают раствор, сохраняя его для дальнейших работ, и многократно промывают сосуд и электроды дистиллированной водой. Платинированные электроды должны сохраняться под водой.

Определение константы прибора. При кондуктометрических титрованиях, как упоминалось выше, нет необходимости вычислять абсолютное значение электропроводности, достаточно построить график в системе координат $V - (1000 - l)l$ или $V - \Delta$ (где V — объем реагента; l и Δ — отсчеты по шкале прибора). Иногда шкалы приборов калибруют в системе $(1000 - l)l$ или $(1 - l)l$, что значительно облегчает построение графика титрования.

При проведении прямых кондуктометрических определений или использовании кондуктометрии для определения некоторых аналитических констант бывает необходимо вычислить значение эквивалентной электропроводности исследуемого раствора. В этих случаях требуется определить константу кондуктометрического сосуда. Измеряемая электропроводность раствора

$$W = \frac{1}{R} \cdot \frac{1000 - l}{l} \quad (\text{IX-9})$$

связана с удельной электропроводностью формулой (IX-5). Для определения χ необходимо знать площадь сечения электрода S и расстояние между электродами L . Очень удобно определить отношение S/L как константу прибора, с тем чтобы использовать ее для всех дальнейших расчетов. Это определение — калибровку

сосуда — проводят при помощи раствора соли, электропроводность которой точно известна (табл. IX-1). В качестве такой соли чаще всего берут KCl, который легко получить в чистом виде.

Таблица IX-1. Значения электропроводностей * растворов KCl различных концентраций при разных температурах

Температура, °C	Электропроводность в Ом ⁻¹ ·10 ²		Температура, °C	Электропроводность в Ом ⁻¹ ·10 ²	
	1 н. раствор	0,1 н. раствор		1 н. раствор	0,1 н. раствор
0	6,641	0,715	15	9,213	1,066
5	7,414	0,822	20	9,778	1,116
10	8,319	1,033	25	10,016	1,164

* Более полные данные об электропроводности ряда растворов при разных температурах, которыми можно пользоваться для калировки сосудов, приведены в «Справочнике химика», т. III, М., «Химия», 1964. См. с. 657.

Для определения константы прибора готовят 1 н. или 0,1 н. раствор KCl и наливают его в калибруемый сосуд. Установив сосуд в термостат, тщательно измеряют температуру и мостиком Кольрауша определяют, как описано ниже, электропроводность раствора W . Подставив в формулу определенное значение W и найденное по табл. IX-1 значение κ при температуре опыта (если в таблице нет значения электропроводности для данной температуры, проводят интерполяцию), вычисляют константу сосуда:

$$C = \frac{W}{\kappa} \quad (\text{IX-10})$$

Найденное значение константы используют во всех дальнейших измерениях.

При кондуктометрических измерениях, особенно при точных физико-химических исследованиях, важное значение имеет качество воды, применяемой для работы. Необходимо использовать воду, перегнанную 2—3 раза и сохраняемую без доступа воздуха (для предотвращения насыщения ее CO₂). Удельная электропроводность такой воды должна быть не более 2·10⁻⁶ Ом⁻¹·см⁻¹. Для обычных работ можно применять воду с более высокой удельной электропроводностью — до 10⁻⁵ Ом⁻¹·см⁻¹.

После определения константы сосуда и проверки электропроводности воды можно приступить к кондуктометрическим измерениям.

Техника работы. Собрав мостик Кольрауша, присоединяют к нему сосуд для титрования, включают зуммер или генератор высокочастотных колебаний и ставят движок реохорда на середину шкалы, подбирают подходящее постоянное сопротивление

и, передвигая движок реохорда, добиваются минимальной слышимости звука в телефоне или нулевого положения индикатора. Передвигают движок снова и повторяют определение. Момент нулевого отклонения индикатора считают за нулевую точку. Определение нулевой точки титрования следует проводить несколько раз, передвигая движок реохорда попеременно то с одного, то с другого конца шкалы.

В случае, если расхождения между отдельными определениями нулевой точки велики, следует проверить схему и применяемые приборы. Причиной расхождения часто бывает недостаточная чувствительность телефона и плохие контакты в приборе. При длине шкалы 1 м допустимое расхождение в отсчетах составляет 1—2 мм при обычных измерениях и до 0,5 мм при точных работах.

Из всех результатов измерений вычисляют среднее значение нулевой точки. Затем добавляют в сосуд для титрования определенный объем реагента (не больше 0,5—1 мл), тщательно перемешивают раствор и вторично находят по реохорду точку, соответствующую минимуму звука в телефоне. Добавляют вторую порцию реагента и проводят новое измерение и т. д. Все измерения следует проводить только после тщательного перемешивания раствора.

По полученным данным в зависимости от калировки шкалы прибора отсчитывают или вычисляют удельную электропроводность в процессе титрования, строят график титрования и определяют точку эквивалентности.

При пользовании гальванометром в качестве нуль-инструмента определение точки эквивалентности можно вести несколько иначе. Находят нулевую точку без добавления титруемого раствора, а затем передвигают движок измерительного мостика так, чтобы гальванометр показал большее отклонение. Ведут титрование, не меняя положения движка мостика и отмечая только после каждой добавки отклонение гальванометра Δ . Строят график в координатах $\Delta - V$, затем по перегибу кривой находят значение точки эквивалентности. Такой метод работы достаточно прост, но требует наличия гальванометра переменного тока или гальванометра с выпрямителем. Следует отметить, что в том случае, когда кривая титрования до точки эквивалентности должна быть возрастающей или почти постоянной, гальванометр необходимо установить на нулевое положение.

Таким же путем ведется работа при высокочастотном титровании.

Для быстрого вычисления значения дроби $(1000 - l)/l$ удобно пользоваться таблицами.

Следует еще раз подчеркнуть, что при использовании лампового выпрямителя или при титровании с гальванометром ход

кривой титрования несколько отличается от хода кривой обычного кондуктометрического титрования. Иногда при неудачном выборе объекта титрования или при неудачном выборе рабочего раствора вблизи точки эквивалентности наблюдается закругление кривой. В этом случае отбрасывают 1—2 точки вблизи точки эквивалентности и определяют последнюю как пересечение продолжения прямолинейных участков кондуктометрической кривой.

Точно так же более сложные кривые титрования получаются часто при высокочастотном титровании. Однако во всех случаях точку эквивалентности находят как точку резкого перегиба кривой.

При высокочастотном титровании сложные кривые титрования получаются при неудачном выборе режима работы высокочастотного генератора, неудачных размерах ячейки, неподходящей концентрации титруемых растворов.

При кондуктометрическом титровании исключительно важное значение имеет выбор концентрации рабочего раствора. Очень концентрированные растворы дают большую ошибку за счет неточности самого титрования, а очень разбавленные дают полные кривые, на которых определение точки эквивалентности затруднительно.

В практике кондуктометрического титрования, особенно кислотно-основного, успешно применяются неводные растворители. В неводных растворителях сильно изменяется значение электропроводности иона водорода при предельном разбавлении. Например, в ацетоне для водорода $\lambda_{\infty} = 88$, а для иона натрия $\lambda_{\infty} = 80$. Это существенно меняет характер кривых титрования, и в ряде случаев в неводных средах можно оттитровать такие смеси кислот, которые в воде не могут быть оттитрованы. К сожалению, титрование методом осаждения и комплексообразования в неводных растворителях разработано и используется значительно меньше.

При использовании метода прямого кондуктометрического анализа заполняют исследуемым веществом кондуктометрический сосуд, константа которого определена предварительно. Затем определяют общую электропроводность W и вычисляют удельную электропроводность κ . Пользуясь предварительно составленным графиком, по значению κ вычисляют концентрацию исследуемого вещества.

Метод прямого кондуктометрического анализа более прост, но имеет сравнительно ограниченное применение, так как ничтожные случайные примеси электролитов во многих случаях способны значительно изменить электропроводность раствора. Этот метод ограниченно применяют в практике лабораторных анализов, но он очень перспективен для автоматизации контроля производства.

Сравнительно недавно начали использовать своеобразную комбинацию метода прямого и косвенного кондуктометрического анализа — метод *селективной кондуктометрии*. В этом методе определяется электропроводность исследуемого раствора, содержащего какой-то ион, осаждаемый тем или иным реагентом. Например, анализируемый раствор содержит SO_4^{2-} -ионы, осаждаемые Ba^{2+} -ионами. При добавлении к анализируемому раствору определенного избытка реагента $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ электропроводность раствора изменится, причем это изменение будет зависеть от содержания в анализируемом растворе осаждаемого иона. Чем выше будет концентрация осаждаемого иона, тем меньше будет увеличение электропроводности после добавления реагента.

Для проведения анализа можно приготовить модельный раствор, содержащий все ионы, имеющиеся в анализируемом растворе, определить его электропроводность λ_0 , добавить к нему определенный объем реагента и вновь определить его электропроводность λ'_d . Затем проделать те же определения для исследуемого раствора λ'_0 и λ'_d . На основании полученных данных можно составить уравнение

$$(\lambda_0 - \lambda_d) - (\lambda'_0 - \lambda'_d) = KC \quad (\text{IX-11})$$

где C — концентрация осаждаемого иона.

Понятно, что в значения электропроводностей надо вносить поправки на разбавление в результате добавления реагента. Построив калибровочный график по данным приведенного уравнения, можно сравнительно просто определять концентрации осаждаемого иона.

Кондуктометрический метод может быть использован и для определения некоторых важных физико-химических и аналитических констант. Измерение электропроводности используется для определения константы диссоциации слабого электролита — кислоты или основания. Для этого определяют эквивалентную электропроводность слабого основания при убывающих концентрациях от 0,1 до 0,0001 г-экв/л. При расчетах необходимо вводить поправки на электропроводность самой воды. По таблицам предельных ионных электропроводностей определяют предельную электропроводность анализируемого раствора. По полученным данным для каждой концентрации находят степень диссоциации по уравнению

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} \quad (\text{IX-12})$$

После этого по значению α вычисляют константу диссоциации

$$K = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C \quad (\text{IX-13})$$

Кондуктометрический метод может быть использован и для определения произведения растворимости слаборастворимых осадков. Для этого готовят исследуемый осадок, тщательно отмывая его от всех посторонних солей. Осадок помещают в специально приготовленную воду, из которой удалена растворенная двуокись углерода, предварительно определив удельную электропроводность воды κ_0 , затем определяют удельную электропроводность воды после насыщения ее веществом, образующим осадок — κ_p .

По таблицам определяют предельную электропроводность для раствора исследуемого вещества и рассчитывают растворимость его по уравнению

$$S = \frac{1000 (\kappa_p - \kappa_0)}{\lambda_{\infty}} \quad (\text{IX-14})$$

Отсюда легко рассчитать произведение растворимости вещества. Для бинарного осадка $\text{PR} = S^2$.

На кондуктометрическом принципе построено большое количество самых разнообразных приборов для автоматического контроля производства. Не вдаваясь в их детали и электронные схемы, которые часто сложны, можно отметить, что в основе большей части из них лежит мостовая схема типа описанного раньше мостика Кольрауша.

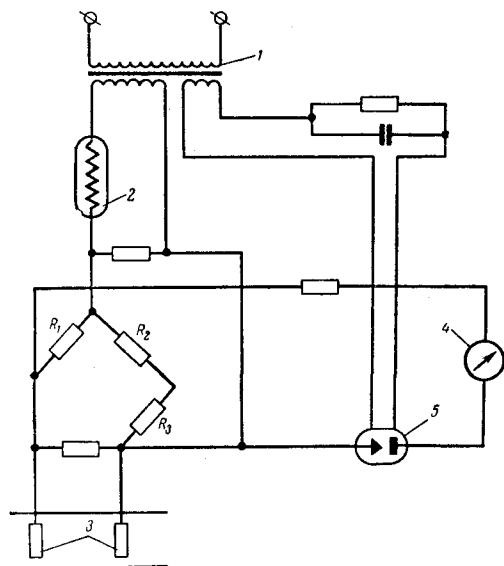


Рис. IX-24. Схема кондуктометрического солемера:

1 — трансформатор; 2 — барботер; 3 — электроды; 4 — милливольтметр; 5 — вибрационный выпрямитель.

Остальные детали служат для настройки прибора. В некоторых случаях в одно из плечей мостовой схемы включается для компенсации изменений температуры термометр сопротивления, помещаемый в исследуемый поток. Изменение температуры потока меняет сопротивление термометра, чем вводится соответствующая поправка в показания измерительного милливольтметра.

Особенно удобны для контроля производственных жидкостей методы высокочастотной кондуктометрии. В этом случае электроды помещают вне жидкости, с наружной стороны трубы, по которой протекает исследуемая жидкость, что особенно ценно для исследования агрессивных сред. Заводская схема автоматического высокочастотного кондуктометра не отличается от приведенной на рис. IX-12.

Некоторые типы кондуктометрических автоматов сконструированы по схеме низкочастотной кондуктометрии. На рис. IX-25 приведена схема такого автомата. Питающий трансформатор 1

На рис. IX-24 приведена схема кондуктометрического солемера для определения содержания солей в котловых водах. Питание его обеспечивается переменным током через трансформатор 1 и барботер 2 для стабилизации тока. Сопротивления R_1 , R_2 , R_3 составляют плечи мостовой схемы, а четвертое плечо составляет сопротивление исследуемого раствора в потоке между погруженными в него электродами 3. Нарушение баланса мостовой схемы фиксируется милливольтметром 4, питаемым через вибрационный выпрямитель 5 от трансформатора 1. Остальные детали служат для настройки прибора. В некоторых случаях в одно из плечей мостовой схемы включается для компенсации изменений температуры термометр сопротивления, помещаемый в исследуемый поток. Изменение температуры потока меняет сопротивление термометра, чем вводится соответствующая поправка в показания измерительного милливольтметра.

Особенно удобны для контроля производственных жидкостей методы высокочастотной кондуктометрии. В этом случае электроды помещают вне жидкости, с наружной стороны трубы, по которой протекает исследуемая жидкость, что особенно ценно для исследования агрессивных сред. Заводская схема автоматического высокочастотного кондуктометра не отличается от приведенной на рис. IX-12.

Некоторые типы кондуктометрических автоматов сконструированы по схеме низкочастотной кондуктометрии. На рис. IX-25 приведена схема такого автомата. Питающий трансформатор 1

жидкостной одновитковой катушкой 9, по которой непрерывно протекает исследуемый раствор, связан с измерительным трансформатором 2. В обмотке измерительного трансформатора 3 индуцируется ток, значение которого зависит от электропроводности жидкости, протекающей в катушке 9. Сигнал от обмотки

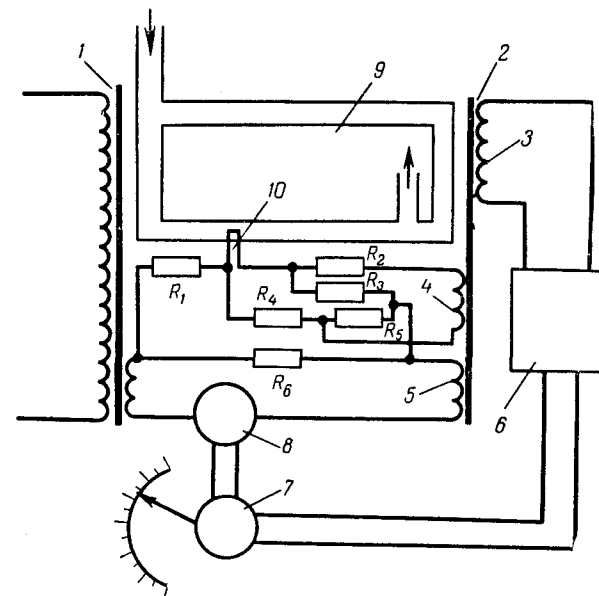


Рис. IX-25. Схема кондуктометрического низкочастотного автомата для контроля производства:

1 — питающий трансформатор; 2 — измерительный трансформатор; 3-5 — обмотки трансформатора 2; 6 — электронный усилитель; 7 — реверсивный двигатель; 8 — поворотный трансформатор; 9 — жидкостная одновитковая катушка; 10 — термометр сопротивления.

передается на электронный усилитель 6, играющий роль нуль-инструмента. При разбалансировке этой цепи сигнал разбаланса передается на реверсивный двигатель 7, связанный с поворотным трансформатором 8, питающимся от трансформатора 1 и связанного с измерительным трансформатором через обмотку 4. Реверсивный двигатель вращает поворотный трансформатор до тех пор, пока не сбалансированы возникшие изменения в измерительной цепи. Положение ротора реверсивного двигателя фиксируется указателем, шкала которого калибрована по концентрации измеряемого раствора. В цепь измерительного трансформатора через обмотку 5 включена система температурной компенсации, в которую с рядом регулировочных и установочных

сопротивлений включен термометр сопротивления 10, помещенный непосредственно в потоке измеряемой жидкости. Таким образом, изменения температуры учитываются при компенсации разбалансирования цепи измерительного трансформатора.

Для кондуктометрического анализа газов сравнивают электропроводность поглотительного раствора, например раствора хлорида кадмия для определения сероводорода, до поглощения газа и после него. По разности этих показаний определяют концентрацию газа.

Кондуктометрический контроль производства применяют в бумажной промышленности для анализа сульфитных щелоков, в производстве целлюлозы, в сахарной промышленности — для контроля ионообменных колонок на всех этапах производства.

Кондуктометрическим методом проводится непрерывное контролирование влажности формовочных земель в литейном производстве. При этом два электрода и термометр помещают в бункер с формовочной землей; сигналы от термометра и кондуктометрической установки, связанной с электродами, подаются на кран, регулирующий подачу воды в бункер. При помощи такой установки влажность формовочной земли в бункере автоматически поддерживается в определенных пределах.

ЛИТЕРАТУРА

- Делахей П. Новые приборы и методы в электрохимии. Пер. с англ. под ред. С. Г. Майрановского. М., Издательство, 1957. 509 с.
 Жуков Ю. П., Кулаков М. В. Высокочастотная безэлектродная кондуктометрия. М., «Энергия», 1968. 111 с.
 Кулаков М. В., Казаков А. В., Шелясти М. В. Технологические измерения и аналитические приборы в химической промышленности. М., «Машиностроение», 1964. 419 с.
 Заринский В. А., Ермаков В. И. Высокочастотный химический анализ. М., «Наука», 1970. 200 с.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

§ 1. ТЕОРИЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА

Потенциометрический метод анализа основан на измерениях потенциала индикаторного электрода, который зависит от состава исследуемой системы.

Нормальный потенциал. В гл. IX был подробно рассмотрен механизм возникновения разности потенциалов между металлом и раствором его соли. Значение этого потенциала определяется по уравнению Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln C \quad (X-1)$$

где E° — нормальный потенциал металла (см. табл. VIII-1).

Если в раствор, содержащий окисленную и восстановленную форму одного и того же вещества, например Fe^{2+} и Fe^{3+} или Sn^{2+} и Sn^{4+} , опустить электрод из благородного металла, например Pt или Au, то электрод приобретает потенциал, характерный для данных ионов.

Возникновение потенциала у индифферентного платинового электрода в этом случае может быть объяснено следующим образом. Ионы, находящиеся в растворе, попадая на индифферентный электрод, способны отдавать ему или принимать от него электроны. На поверхности электрода создается двойной электрический слой, и индифферентный электрод при этом заряжается положительно или отрицательно. Если окисленная форма вещества, например ионы Fe^{3+} , Sn^{4+} , получает от индифферентного электрода электроны, восстанавливаясь до ионов Fe^{2+} , Sn^{2+} , то электрод при этом зарядится положительно относительно водородного электрода. Если электрод поместить в раствор, содержащий ионы Cr^{3+} и Cr^{2+} , то восстановленная форма вещества (ионы Cr^{2+}) передаст электроны платиновому электроду, окисляясь при этом до Cr^{3+} , электрод приобретает отрицательный заряд относительно водородного электрода.

В зависимости от интенсивности процесса отдачи и приема электронов индифферентным электродом последний заряжается до большего или меньшего потенциала.

Каждая окислительно-восстановительная система характеризуется определенным значением потенциала, который возникает

на электроде из индифферентного металла (золота, платины), погруженного в раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы вещества.

Значение окислительно-восстановительного потенциала зависит от природы системы и концентраций окисленной и восстановленной формы и может быть определено по формуле

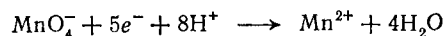
$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{Ок}]}{[\text{Восс}]} \quad (\text{X-2})$$

где E° — нормальный окислительно-восстановительный потенциал системы;
 z — число электронов, участвующих в реакции;

$[\text{Ок}]$ — концентрация окисленной формы ионов;

$[\text{Восс}]$ — концентрация восстановленной формы ионов.

Многие окислительно-восстановительные реакции протекают с участием ионов водорода, например:



В этом случае окислительно-восстановительный потенциал зависит также от концентрации ионов водорода:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,058}{z} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

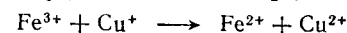
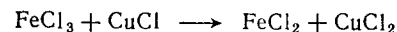
Значения некоторых окислительно-восстановительных потенциалов приведены в табл. X-I.

Таблица X-I. Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы *

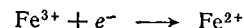
Реакция	E° , В	Реакция	E° , В
$\text{Cr}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,41	$\text{Ti}^{3+} + 2e^- \rightarrow \text{Ti}^+$	+1,25
$\text{TiO}_2^{2+} + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,1	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,28
$\text{Sn}^{\text{IV}} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0,15	$\text{HCrO}_4^- + 7\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,30
$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+0,17	$\text{Au}^{3+} + 2e^- \rightarrow \text{Au}^+$	+1,3
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0,36	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,67
$\text{MnO}_4^- + e^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	+0,54		
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77		
$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	+0,91		

* Более полная таблица окислительно-восстановительных потенциалов приведена в «Справочнике химика», т. III, М., «Химия», 1964. См. с. 740–754 и в книге Ю. Ю. Лурье «Справочник по аналитической химии», М., «Химия», 1971, см. с. 271–283.

Для примера рассмотрим, как будет протекать окислительно-восстановительная реакция в гальваническом элементе (рис. X-I):



Платиновый электрод в растворе, содержащем Fe^{2+} и Fe^{3+} в равных концентрациях, имеет потенциал $E^{\circ} = +0,77$ В. В растворе, содержащем Cu^+ и Cu^{2+} , при тех же условиях потенциал платинового электрода $E^{\circ} = +0,17$ В. Следовательно, по внешней цепи пойдет поток электронов от платинового электрода в растворе, содержащем ионы меди, к платиновому электроду в растворе, содержащем ионы железа. В растворе, содержащем ионы железа, происходит процесс восстановления:

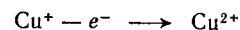


и, следовательно, потенциал, определяемый по формуле

$$E = 0,77 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

уменьшается.

В растворе, содержащем ионы меди, происходит обратный процесс — окисление:



и, следовательно, потенциал, определяемый по формуле

$$E = 0,17 + 0,059 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

возрастает. В рассматриваемой реакции железо(III) по отношению к меди(I) является окислителем.

Таким образом, в ряду окислительно-восстановительных систем каждая система с большим потенциалом является окислителем по отношению к системе с меньшим потенциалом. Разность потенциалов систем характеризует интенсивность процесса.

По приведенной выше реакции количество восстановившихся молей Fe^{3+} должно быть равно количеству окислившихся молей Cu^+ . Если начальные концентрации этих ионов были равны, то в любой момент реакции должно соблюдаться равенство концентрации этих ионов:

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Cu}^+] \quad \text{и} \quad [\text{Cu}^{2+}] = [\text{Fe}^{2+}]$$

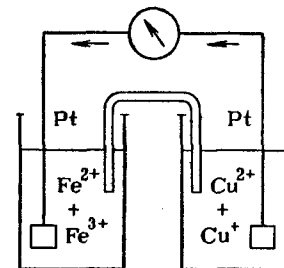


Рис. X-I. Схема гальванического элемента.

В некоторый момент наступит состояние равновесия, характеризующееся равенством потенциалов этих систем:

$$E_{\text{рав}} = 0,77 + 0,59 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

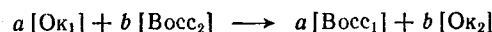
$$E_{\text{рав}} = 0,17 + 0,59 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^{+}]}$$

Сложив их и воспользовавшись выведенным раньше соотношением концентрации, получаем:

$$2E_{\text{рав}} = 0,77 + 0,17$$

$$E_{\text{рав}} = \frac{0,77 + 0,17}{2} = 0,47\text{В}$$

В общем виде



где $[\text{Ок}]$ — концентрации окисленных форм вещества;
 $[\text{Восс}]$ — концентрации восстановленных форм вещества.

Если соблюдается соотношение концентраций $a[\text{Ок}_1] = b[\text{Восс}_2]$ и $a[\text{Восс}_1] = b[\text{Ок}_2]$, то равновесный потенциал определится по формуле:

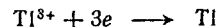
$$E_{\text{рав}} = \frac{bE_1 + aE_2}{b + a} \quad (\text{X-3})$$

где E_1 — нормальный потенциал системы, являющейся окислителем;
 E_2 — нормальный потенциал системы, являющейся восстановителем.

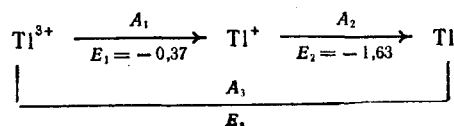
В некоторых случаях приходится рассчитывать окислительно-восстановительные потенциалы, отсутствующие в таблицах. Это можно сделать, учитывая, что работа реакции зависит только от концентрации начальных и конечных продуктов и не зависит от концентрации промежуточных продуктов. Работа A химической реакции в зависимости от потенциала выражается уравнением

$$A = -23\,060zE \text{ кал} = -96\,533zE \text{ Дж} \quad (\text{X-4})$$

где E — потенциал В;
 z — число участвующих в реакции электронов.
 Предположим, нам надо определить потенциал процесса



данные для которого отсутствуют в справочнике. Составляем ряд переходов, потенциалы которых можно найти в справочниках, так, чтобы сюда вошел и интересующий нас переход:



Определяем работы перехода от одного состояния в другое и интересующий нас неизвестный потенциал:

$$A_1 = -23\,060 \cdot 2 \cdot (-0,37)$$

$$A_2 = -23\,060 \cdot 1 \cdot (-1,63)$$

$$A_3 = -23\,060 \cdot 3 \cdot (E_3)$$

$$A_3 = A_1 + A_2$$

$$-23\,060 \cdot 3E_3 = +23\,060 \cdot 0,74 + 23\,060 \cdot 1,63$$

$$-3E_3 = 0,74 + 1,63 \quad E_3 = -\frac{2,37}{3} = -0,76\text{В}$$

Пользуясь известным из термодинамики уравнением:

$$\lg K = 16,9E \quad (\text{X-5})$$

можно по значению окислительно-восстановительного потенциала (в В) реакции определить ее константу равновесия.

Реальные потенциалы. В ряде случаев нормальные потенциалы не могут служить для сравнения поведения систем в реальных условиях.

Практически мы имеем дело с растворами, содержащими не только ионы, участвующие непосредственно в окислительно-восстановительной реакции, но и ионы, не участвующие в реакции, однако оказывающие влияние на значение окислительно-восстановительных потенциалов.

Не только потенциалы реакций, которые протекают непосредственно с участием ионов водорода, но и потенциалы реакций, в которых ионы водорода не участвуют непосредственно, зависят от концентрации ионов водорода. Так, по измерениям В. С. Сырокомского и его сотрудников потенциал системы $\text{Ti}^{IV}/\text{Ti}^{3+}$ претерпевает в сернокислой среде с изменением концентрации кислоты более сложное изменение: в 1 н. растворе H_2SO_4 он равен 0,100 В, с повышением концентрации до 6 н. увеличивается до 0,245 В, а затем при дальнейшем увеличении концентрации кислоты снова падает до 0,176 В.

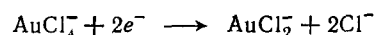
На значение электродного потенциала влияют также находящиеся в растворе индифферентные соли. В зависимости от природы этой соли потенциал может или увеличиваться, или уменьшаться, правда, в сравнительно небольших пределах — несколько сотых вольта. Какие-либо закономерности тут установить трудно. Особенно сильно влияют на окислительно-восстановительный потенциал соединения, способные вступать в реакции комплексообразования с окисленной или восстановленной формой исследуемой системы. Действие комплексообразующих лигандов сильнее проявляется при одновременном изменении кислотности раствора. Это связано с тем, что с изменением рН раствора сильно изменяется состав комплекса и константа его нестойкости. Ниже приведены потенциалы системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

в присутствии комплексообразователя — сульфосалициловой кислоты при разной концентрации кислоты и щелочи:

Концентрация HCl, моль/л	1	0,68	0,20	—	—	—	—
Концентрация NaOH, моль/л	—	—	—	0,1	0,60	1,0	1,7
Потенциал системы, В	+0,70	+0,70	+0,68	+0,49	—0,24	—0,29	—0,29

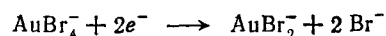
Нормальный окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+$ равен +1,41 В. В присутствии комплексообразователей он сильно меняется, причем изменение тем сильнее, чем прочнее образующийся комплекс, чем меньше константа нестойкости комплекса. Например:

для хлоридного комплекса



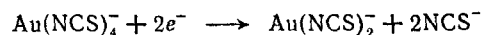
$$pK = 9,42 \text{ (для } \text{AuCl}_2^-) \text{ и } E = +0,93 \text{ В}$$

для бромидного комплекса



$$pK = 12,46 \text{ (для } \text{AuBr}_2^-) \text{ и } E = +0,82 \text{ В}$$

для роданидного комплекса



$$pK = 25 \text{ [для } \text{Au}(\text{NCS})_2^-] \text{ и } E = +0,64 \text{ В}$$

Потенциал системы, зависящий от среды, называется *реальным окислительно-восстановительным потенциалом*.

Значение реального потенциала зависит от присутствующих в растворе веществ и в большинстве случаев может быть определено только экспериментально. Знание реальных потенциалов необходимо для решения вопроса о направлении окислительно-восстановительного процесса в ходе потенциометрического титрования.

Значения реальных потенциалов для некоторых систем в присутствии кислот и комплексообразующих лигандов приведены в табл. X-2. Как видно из таблицы, реальные потенциалы изменяются в больших интервалах и сильно отличаются от нормальных.

Поведение системы определяется не нормальными, а реальными потенциалами, поэтому в некоторых системах, несмотря на достаточно большое различие в нормальных потенциалах, окислительно-восстановительные процессы не происходят. Если обратиться к реальным потенциалам этих систем, то различие будет значительно меньшим, чем и объясняется отсутствие окислительно-восстановительных процессов. Наоборот, введение комплексообразующих лигандов иногда дает возможность

Таблица X-2. Реальные окислительно-восстановительные потенциалы некоторых систем

Система	Нормальный потенциал, В	Среда	Реальный потенциал, В
$\text{VO}_2^+/\text{V}^{3+}$	+0,31	H_2SO_4	+0,359
		$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$	+0,621
$\text{Ti}^{\text{IV}}/\text{Ti}^{3+}$	—0,04	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$	+0,279
		H_2SO_4	+0,100
		$\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	+0,286
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	+0,77	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{F}$	—0,362
		H_2SO_4	+0,714
		$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$	+0,516
$\text{Mo}^{\text{VI}}/\text{Mo}^{\text{V}}$	+0,53	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	+0,462
		H_2SO_4	+0,565
		H_3PO_4	+0,500
		$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	+0,477
		$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_8$	+0,406

проводить такие реакции, которые соответственно нормальным потенциалам протекать не должны. Например, исходя из нормальных потенциалов, можно прийти к выводу, что двухвалентное железо ($E^\circ = +0,77 \text{ В}$) не может восстанавливать шестивалентный молибден ($E^\circ = +0,53 \text{ В}$). Однако если реакцию проводить в щавелевокислой среде, то такое восстановление будет происходить, так как реальный потенциал системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (+0,462 В) в этой среде оказывается немного меньше реального потенциала системы $\text{Mo}^{\text{VI}}/\text{Mo}^{\text{V}}$ (+0,477 В).

В потенциометрическом анализе применяются и неводные растворители. В табл. X-3 приведены значения потенциалов некоторых металлов в нормальных растворах их ионов в различных растворителях по отношению к потенциалу водорода ($E_{\text{H}} = 0$).

Значения потенциалов, как это следует из табл. X-3, сильно зависят от природы растворителя. Таким образом, потенциал зависит не только от концентрации в растворе реагирующих ионов, но и от ряда других факторов: концентрации в растворе посторонних ионов, ионов комплексообразующих лигандов, водородных ионов и от природы растворителя. Все эти зависимости сложны и не всегда могут быть вычислены теоретически, поэтому при потенциометрических исследованиях часто приходится исходить не из теоретических значений потенциалов, а

Таблица X-3. Потенциалы металлов в различных растворителях (В)

Металл	Вода	Жидкий аммиак	Гидразин	Муравьиная кислота
Zn	-0,76	-0,54	-0,41	-0,95
Cd	-0,40	-0,21	-0,10	-0,75
H	0	0	0	0
Pb	+0,12	+0,31	+0,35	+0,12
Cu	+0,35	+0,42	—	+0,14
Ag	+0,80	+0,84	+0,77	+0,17

пользоваться значениями реальных потенциалов, определенных опытным путем.

Методы прямого потенциометрического определения. Воспользовавшись приведенным ранее уравнением Нернста для металла, погруженного в раствор его соли

$$E = E^{\circ} + \frac{0,058}{z} \lg C_{Me}$$

можно, зная табличное значение E° , определить концентрацию металла в растворе по значению измеренного потенциала электрода, опущенного в исследуемый раствор. Такой прямой метод потенциометрического определения применяется для ряда аналитических определений. Основной трудностью использования этого метода является выбор измерительного электрода. Он должен быть устойчивым к действию раствора, протекающая электродная реакция должна быть обратима и идти только в одном направлении. Сочетать все эти условия для многих металлов оказывается очень сложным.

Метод прямого потенциометрического определения наиболее широко применяется для определения ионов водорода и в меньшей степени для определения ионов таких металлов, как серебро, золото, ртуть и некоторые другие.

Использование специальных катионообменных стекол, о которых будет сказано ниже, позволило создать методики прямых определений ионов кальция, магния, натрия и др. В некоторых случаях роль электрода для этих целей с успехом выполняют амальгамы соответствующих металлов определенной концентрации.

Методы потенциометрического титрования. При потенциометрическом титровании необходимо иметь в исследуемом растворе два электрода. Один из электродов указывает на концентрацию титруемого иона; этот электрод называется *индика-*

торным. Другой электрод, являющийся индифферентным по отношению к титруемым ионам, служит только для определения потенциала первого электрода. Этот электрод называется *электродом сравнения*.

Разберем разные способы потенциометрического титрования.

Осаждение. Применение метода осаждения в потенциометрическом титровании рассмотрим на примере определения ионов серебра. Индикаторным электродом может служить серебряный электрод, в качестве электродов сравнения используют каломельные полуэлементы, описание которых дано ниже.

Предположим, что для анализа взято 100 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра. Потенциал серебряного электрода в первоначальном растворе определяют по формуле

$$E = 0,80 + 0,058 \lg 0,1 = 0,80 - 0,058 = 0,742 \text{ В}$$

Добавляя 1 н. раствор хлорида, уменьшим концентрацию ионов серебра, переводя их в осадок. Предположим, что добавлено 5 мл 1 н. раствора хлорида, что эквивалентно половине содержания ионов серебра. Концентрация серебра уменьшится, очевидно, до 0,05 н. (небольшим увеличением объема пренебрегаем), и потенциал серебряного электрода будет равен:

$$E = 0,80 + 0,058 \lg 0,05 = 0,80 - 0,075 = 0,725 \text{ В}$$

Продолжая подобный расчет, получим при добавлении 9 мл раствора хлорида (осаждено 90% ионов серебра):

$$E = 0,80 + 0,058 \lg 0,01 = 0,80 - 0,116 = 0,684 \text{ В}$$

При добавлении 9,99 мл раствора хлорида (осаждено 99,9% серебра):

$$E = 0,80 + 0,058 \lg 0,0001 = 0,80 - 0,232 = 0,568 \text{ В}$$

Вычислим, каков будет потенциал в точке эквивалентности, когда все ионы серебра будут переведены в осадок. Концентрация ионов серебра в этом случае определяется растворимостью осадка и может быть вычислена из произведения растворимости * ПР.

Для бинарных электролитов типа АВ концентрация отдельного иона равна:

$$A^{+} = B^{-} = \sqrt{ПР}$$

Для сложных электролитов типа A_nB_m произведение растворимости вычисляется по формуле

$$ПР = [A^{+}]^n [B^{-}]^m$$

* Значения произведений растворимости приведены в «Справочнике химика», т. III, М. «Химия», 1964, см. с. 229—234 и в книге Ю. Ю. Лурье «Справочник по аналитической химии», М., «Химия», 1971, см. с. 94—104.

Для $\text{AgCl} - \text{PR}_{\text{AgCl}} = 1,7 \cdot 10^{-10}$, отсюда $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

В точке эквивалентности при полном переведении ионов серебра в осадок потенциал имеет значение:

$$E = 0,80 + 0,058 \lg \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} = 0,80 - 0,058 \cdot 4,89 = 0,516 \text{ В}$$

После точки эквивалентности концентрация ионов серебра зависит от концентрации избытка осаждающих хлорид-ионов и снова будет определяться произведением растворимости AgCl . Если к титруемому раствору добавить 10,01 мл хлорида (100,1%), то концентрация избыточных хлорид-ионов будет 10^{-4} и концентрация ионов серебра может быть вычислена по уравнению:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{\text{PR}_{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{10^{-4}} = 1,7 \cdot 10^{-6}$$

Потенциал серебряного электрода в этот момент титрования составит:

$$E = 0,80 + 0,058 \lg 1,7 \cdot 10^{-6} = 0,465 \text{ В}$$

Так же можно вычислить концентрацию ионов серебра и потенциал электрода в растворе при дальнейшем увеличении количества хлорида:

$$\begin{aligned} [\text{Cl}^-] &= 10^{-3} \text{ моль/л;} \\ [\text{Ag}^+] &= \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{10^{-3}} = 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л;} \quad E = 0,408 \text{ В} \\ [\text{Cl}^-] &= 10^{-2} \text{ моль/л;} \\ [\text{Ag}^+] &= \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{10^{-2}} = 1,7 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л;} \quad E = 0,350 \text{ В} \end{aligned}$$

Следовательно, при потенциометрическом титровании по методу осаждения потенциал определяют по уравнению Нернста, подставляя в него значение остаточной концентрации титруемого иона. Потенциал в точке эквивалентности и после нее определяют, исходя из произведения растворимости образующегося осадка.

Строя график зависимости потенциала от количества осажденного вещества или от объема добавленного осадителя, получаем характерную кривую потенциометрического титрования (рис. X-2). Как видно, на потенциометрической кривой наблюдается резкий скачок потенциала, соответствующий точке эквивалентности.

Потенциометрическая кривая симметрична относительно точки эквивалентности и относительно потенциала в точке эквивалентности.

Если осадок образуется ионами элементов с разной валентностью, симметричность кривой нарушается. При потенциометрическом титровании важной величиной, определяющей чувствительность титрования, является скачок потенциала возле точки эквивалентности. Обычно отклонение от точки эквивалентности принимают 0,1% до нее (99,9%) и 0,1% после нее (100,1%). В некоторых случаях определяется относительная точность титрования, характеризующая крутизну участка потенциометрической кривой вблизи точки эквивалентности: $\Delta E / \Delta C$.

Рассмотрим определение относительной точности при титровании методом осаждения. Потенциал E_1 до точки эквивалентности, когда в растворе от первоначальной концентрации C_x остается $\Delta\%$, вычисляют по уравнению:

$$E_1 = E^\circ + \frac{0,058}{z} \lg \frac{C_x \Delta}{100} \quad (\text{X-6})$$

Для $\Delta = 0,1\%$ формула примет вид:

$$E_1 = E^\circ + \frac{0,058}{z} (\lg C_x - 3) \quad (\text{X-7})$$

После точки эквивалентности, когда избыток титранта будет равен $\Delta\%$, концентрацию титруемого иона C_x^1 можно определить по произведению растворимости:

$$(C_x^1) \left(C_\tau \frac{\Delta}{100} \right) = \text{PR}$$

где C_τ — концентрация титранта.

Отсюда

$$C_x^1 = \frac{\text{PR} \cdot 100}{C_\tau \Delta}$$

Следовательно, потенциал E_2 после точки эквивалентности будет

$$E_2 = E^\circ + \frac{0,058}{z} \lg \frac{\text{PR} \cdot 100}{C_\tau \Delta} \quad (\text{X-8})$$

При $\Delta = 0,1\%$ получим

$$E_2 = E^\circ + \frac{0,058}{z} (\lg \text{PR} + 3 - \lg C_\tau) \quad (\text{X-9})$$

Скачок потенциала, соответствующий изменению потенциала электрода между двумя моментами титрования (анализируемый раствор не оттитрован на 0,1% и добавлен избыток

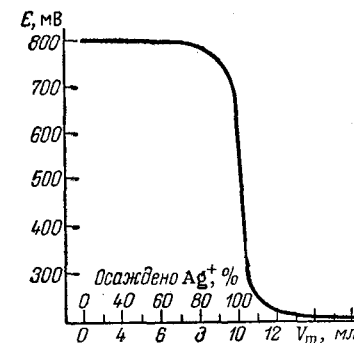


Рис. X-2. Кривая потенциометрического титрования нитрата серебра раствором хлорида по методу осаждения.

титранта 0,1%), вычисляют по формуле:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = \frac{0,058}{z} (\lg C_x + \lg C_T - \lg \text{ПР} - 6) \quad (\text{X-10})$$

Следовательно, скачок потенциала при титровании методом осаждения тем больше, чем больше концентрации титруемого раствора и титранта и чем меньше ПР образующегося осадка.

В качестве примера на рис. X-3, а приведены кривые потенциометрического титрования иона серебра иодидом ($\text{ПР}_{\text{AgI}} = 10^{-16}$) и хлоридом ($\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 10^{-10}$). Скачок потенциала зависит также от концентрации первоначального раствора.

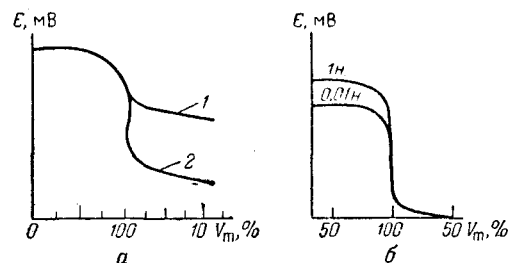
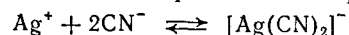


Рис. X-3. Кривые титрования раствора нитрата серебра иодидом и хлоридом (а) и 1 н. хлороводородной кислотой при разных концентрациях раствора нитрата серебра (б):

1 — хлорид; 2 — иодид.

явлением адсорбции, увеличением растворимости осадка в присутствии посторонних электролитов и т. п. Кроме этого, встречаются с ошибками, специфическими для потенциометрического титрования. Не вдаваясь в разбор их, отметим лишь, что при титровании многоосновных солей точка эквивалентности незначительно не совпадает с максимальным скачком потенциала, и отклонения доходят до 0,5—0,20 В.

Переведение в малодиссоциированные комплексы. Содержание ионов серебра и других ионов в растворе можно определять, переводя их в малодиссоциированные комплексы. Рассмотрим титрование цианид-ионов раствором нитрата серебра. Ион серебра с цианид-ионом образует комплекс $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$; процесс комплексообразования обратим:



Константа нестойкости этого комплекса * равна:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]} = 1,0 \cdot 10^{-21}$$

* Константы нестойкости комплексов можно найти в «Справочнике химика», т. III. М., «Химия», 1964, см. с. 119—168 и в книге Ю. Ю. Лурье «Справочник по аналитической химии», М., «Химия», 1971, см. с. 255—269.

Воспользуемся этой формулой для вычисления концентрации ионов серебра и потенциала серебряного электрода в процессе титрования. Предположим, что к 50 мл 0,1 н. раствора цианида калия добавлено 0,5 мл 1 н. раствора нитрата серебра. При этом в результате комплексообразования концентрация цианид-иона понизится ($[\text{CN}^-] = 0,09$ н.), а концентрация образовавшегося комплексного иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ будет 0,005 н. (в комплекс связано 10% CN^-). Воспользовавшись уравнением константы нестойкости, можно вычислить концентрацию свободных ионов серебра:

$$[\text{Ag}^+] = 1,0 \cdot 10^{-21} \cdot \frac{0,005}{(0,09)^2} = 6,2 \cdot 10^{-22}$$

$$E = 0,80 + 0,058 \lg 6,2 \cdot 10^{-22} = -0,433 \text{ В}$$

Применяя аналогичные вычисления, можно найти концентрацию свободных ионов серебра и значение соответствующих электродных потенциалов при дальнейшем добавлении раствора нитрата серебра. При добавлении 2,5 мл раствора AgNO_3 (в комплекс связано 50% CN^-):

$$[\text{Ag}^+] = 1,0 \cdot 10^{-21} \cdot \frac{0,025}{(0,05)^2} = 1 \cdot 10^{-20}$$

$$E = 0,80 + 0,058 \lg 1 \cdot 10^{-20} = -0,360 \text{ В}$$

При добавлении 4,5 мл раствора AgNO_3 (в комплекс связано 90% CN^-):

$$[\text{Ag}^+] = 1,0 \cdot 10^{-21} \cdot \frac{0,045}{(0,01)^2} = 4,46 \cdot 10^{-19}$$

$$E = 0,80 + 0,058 \lg 4,46 \cdot 10^{-19} = -0,265 \text{ В}$$

При добавлении 4,95 мл раствора AgNO_3 (в комплекс связано 99% CN^-):

$$[\text{Ag}^+] = 1 \cdot 10^{-21} \cdot \frac{0,0495}{(0,001)^2} = 4,96 \cdot 10^{-17}$$

$$E = 0,80 + 0,058 \lg 4,96 \cdot 10^{-17} = 0,145 \text{ В}$$

В точке эквивалентности концентрацию ионов серебра можно вычислить следующим образом. Когда в точке эквивалентности все цианид-ионы будут связаны в комплекс, концентрация этого комплекса будет равна 0,05 н. Из приведенного выше уравнения образования комплекса видно, что между концентрацией иона серебра и концентрацией цианид-ионов, образовавшихся за счет диссоциации комплекса, существует соотношение:

$$2[\text{Ag}^+] = [\text{CN}^-]$$

Подставляя это значение в уравнение константы равновесия, получим:

$$K = \frac{[Ag^+](2[Ag^+])^2}{0,05} = 1 \cdot 10^{-21}$$

$$[Ag^+] = \sqrt[4]{\frac{1 \cdot 10^{-21} \cdot 0,05}{4}} = 2,32 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

отсюда в точке эквивалентности потенциал будет равен:

$$E = 0,80 + 0,058 \lg 2,32 \cdot 10^{-8} = 0,415 \text{ В}$$

На кривой потенциометрического титрования (рис. X-4, а) наблюдается резкий скачок в точке эквивалентности.

В данном случае и в ряде других титрование усложняется тем, что вблизи точки эквивалентности происходит образование осадка. Этот процесс несколько сдвигает кривую титрования, и потенциал в точке эквивалентности, вычисленный с учетом указанного процесса, будет несколько меньше вычисленного ранее.

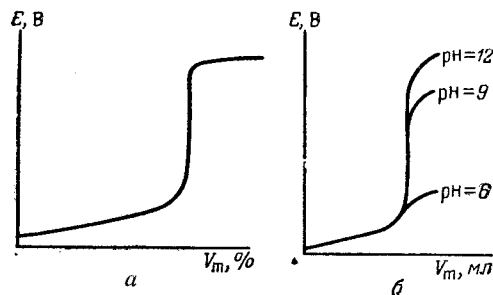
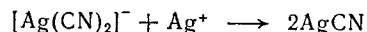


Рис. X-4. Кривые потенциометрического титрования по методу комплексообразования: а — цианид-иона раствором нитрата серебра; б — иона кальция раствором ЭДТА при различных рН.

Ошибка при потенциометрическом определении по этому методу настолько мала, что ею можно свободно пренебречь. Процесс образования осадка сказывается и на ходе кривой после точки эквивалентности. При дальнейшем добавлении нитрата серебра в растворе образуется малодиссоциированный осадок:

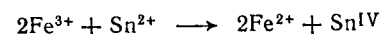


Теперь концентрация ионов серебра в растворе, от которой зависит значение электродного потенциала, определяется растворимостью образующегося осадка. До тех пор пока весь комплекс не превратится в осадок, потенциал системы остается неизменным. После этого дальнейшее прибавление нитрата серебра приводит к возрастанию потенциала. На кривой потенциометрического титрования вслед за скачком, соответствующим окончанию процесса комплексообразования, будет почти горизонтальный участок (см. рис. X-4, а).

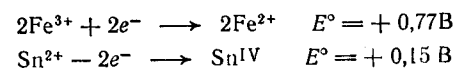
Следовательно, в процессах титрования с комплексообразованием, так же как и в процессах осаждения, в точке эквива-

лентности происходит резкий скачок потенциала. Скачок тем больше, чем меньше константа диссоциации комплекса и чем больше начальная концентрация титруемого раствора. При использовании большинства органических комплексообразующих лигандов процесс титрования сильно зависит от рН раствора, так как при различных рН образуются комплексы с различной константой нестойкости и различного состава. Поэтому кривые потенциометрического титрования будут различны при разных рН. На рис. X-4, б в качестве примера приведены кривые потенциометрического титрования Ca^{2+} раствором динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА).

Окислительно-восстановительное титрование. В качестве примера окислительно-восстановительного потенциометрического титрования рассмотрим процесс титрования хлорида железа (III) раствором хлорида олова (II):



Нормальные потенциалы происходящих электродных процессов равны:



При этом и в последующих расчетах придется пользоваться теоретическими нормальными потенциалами, так как реальные потенциалы известны не для всех систем.

Так как $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} > E^\circ_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}$, то при равных концентрациях всех четырех ионов ион Fe^{3+} будет окислять ион Sn^{2+} . Если в раствор, содержащий ионы Fe^{3+} , погрузить платиновый электрод, играющий роль индикаторного электрода, то на нем устанавливается потенциал, характеризующий отношение концентрации Fe^{3+} к концентрации Fe^{2+} . Потенциал платинового электрода в процессе титрования будет изменяться. Это изменение потенциала можно вычислить по уравнению:

$$E = 0,77 + 0,058 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Если взять 50 мл 0,1 н. (т. е. 0,1 моль/л) раствора хлорида железа и к нему добавлять 0,1 н. раствор хлорида олова (т. е. 0,05 моль/л), то по мере добавления последнего потенциал будет закономерно изменяться. Воспользовавшись приведенной выше формулой и пренебрегая изменением объема раствора, можно легко вычислить изменение концентраций Fe^{2+} и Fe^{3+} , а отсюда и значения потенциалов до точки эквивалентности (табл. X-4).

Таблица X-4. Изменение значений потенциалов в процессе титрования до точки эквивалентности

Добавлено 0,1 н. SnCl ₂ , мл	Концентрация		$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	Потенциал, В
	Fe ³⁺	Fe ²⁺		
5	0,09	0,01	9	$0,77 + 0,058 \lg 9 = 0,825$
25	0,05	0,05	1	$0,77 + 0,058 \lg 1 = 0,77$
45	0,01	0,09	0,11	$0,77 + 0,058 \lg 0,11 = 0,715$
49,5	0,001	0,099	0,01	$0,77 + 0,058 \lg 0,01 = 0,654$

В точке эквивалентности потенциал определяется по уравнению (X-3):

$$E_{\text{экв}} = \frac{E_{\text{Fe}}^{\circ} + 2E_{\text{Sn}}^{\circ}}{2 + 1} = \frac{0,77 + 2 \cdot 0,15}{3} = 0,35\text{В}$$

В точке эквивалентности в растворе присутствуют в основном ионы Fe²⁺ и Sn^{IV}; в ничтожных количествах будут присутствовать также ионы Fe³⁺ и Sn²⁺, так как в точке эквивалентности существует равновесие систем Fe²⁺/Fe³⁺ и Sn^{IV}/Sn²⁺.

При дальнейшем добавлении ионов Sn²⁺ концентрации Fe³⁺ и Fe²⁺ изменяться почти не будут, а в основном будет изменяться соотношение между концентрациями Sn²⁺ и Sn^{IV}; индикаторный платиновый электрод будет отражать соотношение концентрации этих ионов.

Производя расчет, как было показано выше, и полагая для простоты, что объем раствора остался равным 50 мл, можно вычислить потенциалы после точки эквивалентности (табл. X-5).

Таблица X-5. Изменение значений потенциалов в процессе титрования после точки эквивалентности

Добавлено избытка 0,1 н. SnCl ₂ , мл	Концентрация		$\frac{[\text{Sn}^{\text{IV}}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$	Потенциал, В
	Sn ²⁺	Sn ^{IV}		
0,10	0,00005	0,05	1000	$0,15 + 0,029 \lg 1000 = 0,24$
1,00	0,0005	0,05	100	$0,15 + 0,029 \lg 100 = 0,21$
10	0,005	0,05	10	$0,15 + 0,029 \lg 10 = 0,18$

Строя график изменения потенциалов в процессе титрования, получают, как и в предыдущем случае, характерную кривую потенциометрического титрования.

В точке эквивалентности при титровании по методу окисления — восстановления происходит резкое изменение потенциала.

Скачок титрования по методу окисления — восстановления может быть определен по уравнению

$$\Delta E = E_1^{\circ} - E_2^{\circ} + \frac{0,058}{z_1} \lg \frac{C_{x\Delta}}{100} + \frac{0,058}{z_2} \lg \frac{C_{T\Delta}}{100} \quad (\text{X-11})$$

где E_1° и E_2° — нормальные окислительно-восстановительные потенциалы реагирующих систем.

z_1 и z_2 — число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе данной системы. Остальные обозначения, как и для уравнений (X-6) — (X-10).

Если концентрация титруемого раствора C_x близка к концентрации титранта C_T , то формула (X-11) принимает вид

$$\Delta E = E_1^{\circ} - E_2^{\circ} + \frac{0,058 (z_1 + z_2)}{z_1 z_2} \lg \frac{C_{x\Delta}}{100} \quad (\text{X-11a})$$

Как видно из этого уравнения, скачок потенциала тем больше, чем больше разность нормальных окислительно-восстановительных потенциалов и больше концентрация титруемого раствора и титранта. Для окислительно-восстановительных реакций, протекающих с участием ионов водорода, изменением его концентрации можно в большинстве случаев пренебречь и рассчитывать скачок потенциала по приведенным формулам (X-11) и (X-11a).

Метод нейтрализации. Потенциометрическое титрование может быть с успехом использовано для титрования методом нейтрализации. В этом случае потенциал индикаторного водородного электрода будет зависеть от pH раствора:

$$E = 0,058 \lg H = -0,058 \text{ pH}$$

При титровании сильной кислоты сильным основанием расчет можно вести так, как это описано для метода осаждения. Скачок титрования в этом случае может быть определен следующим образом. Потенциал до точки эквивалентности вычисляют по уравнению

$$E_1 = 0,058 \lg \frac{C_{\text{кисл}} \cdot 0,1}{100} = 0,058 (\lg C_{\text{кисл}} - 3)$$

Потенциал после точки эквивалентности определяется по уравнению

$$E_2 = 0,058 \lg \frac{10^{-14}}{\frac{C_{\text{осн}} 0,1}{100}} = 0,058 (-11 - \lg C_{\text{осн}})$$

Отсюда скачок потенциала будет

$$\Delta E = E_1 - E_2 = 0,058 (8 + \lg C_{\text{кисл}} + \lg C_{\text{осн}}) \quad (\text{X-12})$$

Скачок потенциала будет тем больше, чем больше начальные концентрации титруемого раствора и титранта.

Сложнее построение кривой титрования и определение скачка потенциала при титрованиях слабых кислот или слабых оснований. В этом случае необходимо учитывать константы диссоциации соответствующих соединений. Рассмотрим титрование слабой кислоты сильным основанием. Концентрация ионов водорода до начала титрования определяется по известной формуле:

$$C_H = \sqrt{K_{\text{кисл}} C} \quad \text{и} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K - \frac{1}{2} \lg C$$

Отсюда потенциал в начальной точке будет

$$E = -0,029 (\text{p}K - \lg C)$$

В процессе титрования в растворе будет получаться буферная смесь остатка слабой кислоты и ее соли, образующейся в процессе нейтрализации. Для такой смеси pH и соответственно E вычисляются по формулам:

$$\text{pH} = \text{p}K + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{кисл}}} \quad \text{и} \quad E = -0,058 (\text{p}K + \lg C_{\text{соли}} - \lg C_{\text{кисл}})$$

В точке эквивалентности, когда в растворе содержится гидролизующаяся соль слабой кислоты и сильного основания, pH и потенциал определяются по формулам:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K + \frac{1}{2} \lg C \quad E = -0,058 \left(7 + \frac{1}{2} \text{p}K + \frac{1}{2} \lg C \right)$$

После точки эквивалентности при добавлении сильного основания потенциал определяют так же, как и при титровании сильной кислоты. На рис. X-5 приведена кривая титрования слабой уксусной кислоты раствором гидроксида натрия. Можно легко доказать, что в этом случае скачок потенциала тем больше, чем больше константа диссоциации титруемой кислоты и ее концентрация.

Все сказанное полностью относится и к титрованию слабого основания сильной кислотой.

Сложнее рассчитать кривую титрования слабого основания слабой кислотой. Во всех случаях потенциометрического титрования методом нейтрализации в точке эквивалентности наблюдается больший или меньший скачок потенциала. По приведенным выше формулам можно легко показать, что между минимальными концентрациями и константами диссоциации кислот и оснований* существует следующее соотношение:

Константа диссоциации . . .	$< 10^{-7}$	До $5 \cdot 10^{-7}$	До 10^{-6}	До 10^{-5}
Концентрация, г-экв/л . . .	Не титруются	1	0,1	0,001

* Значения констант диссоциации кислот и оснований можно найти в «Справочнике химика», т. III, М., «Химия», 1964, см. с. 77—117 и в книге Ю. Ю. Лурье «Справочник по аналитической химии», М., «Химия», 1971, см. с. 249—254.

При титровании многоосновных кислот или оснований на кривой титрования получается несколько перегибов. На рис. X-6 приведена кривая титрования основания типа $\text{Me}(\text{OH})_2$, на которой четко видны два скачка титрования. Кривая на рис. X-6 построена по абсолютным значениям потенциала, что не сказывается на ее характере и определении точки эквивалентности.

Для того чтобы на потенциометрической кривой титрования было получено несколько скачков титрования, необходимо, чтобы константы диссоциации первой и второй ступеней достаточно сильно отличались друг от друга. Наиболее четкие кривые

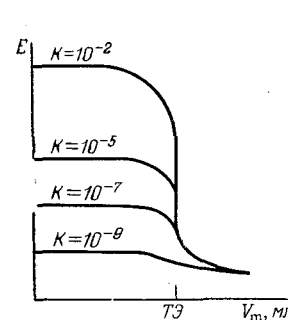


Рис. X-5. Кривая потенциометрического титрования кислот разной силы сильным основанием.

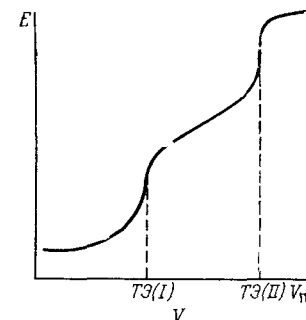


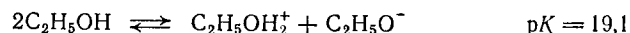
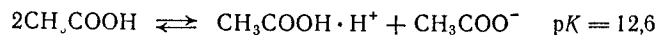
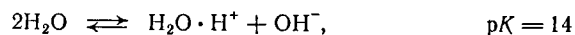
Рис. X-6. Кривая титрования основания типа $\text{Me}(\text{OH})_2$ кислотой.

получаются, если отношение констант диссоциации не менее 10^4 , это имеет место для таких кислот, как хромовая, селенистая и др. Ряд кислот, например, винная, угольная, щавелевая и другие, у которых это отношение менее 10^4 , титруется как одноосновные.

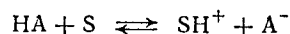
Титрование в неводных растворителях. В потенциометрическом титровании применяют также неводные растворители. По способности отдавать или принимать протоны все растворители можно разделить на 4 группы:

- 1) растворители, проявляющие только кислотные свойства, к ним относятся такие растворители, как ледяная уксусная кислота;
- 2) растворители, проявляющие только основные свойства, например жидкий аммиак;
- 3) амфипротонные растворители, проявляющие как кислотные, так и основные свойства, например этанол;
- 4) апротонные растворители, не проявляющие ни кислотных, ни основных свойств, к ним относится бензол и четыреххлористый углерод.

Как в воде существует равновесие между H^+ или, вернее, гидратированными $H_2O \cdot H^+$ или H_3O^+ -ионами и гидроксильными ионами, так и в неводных растворителях существуют подобные же равновесия. Эти реакции диссоциации можно для различных растворителей представить следующим образом:



Каждый из этих процессов характеризуется константой равновесия — константой автопротолиза ($K_{авт}$) или ее обратным логарифмом ($pK_{авт}$). Соответственно константам автопротолиза изменяется и pH точки нейтрализации. Если для воды он равен 7, то для уксусной кислоты pH точки нейтрализации равен 6,3, а для аммиака 11. В зависимости от кислотных и основных свойств растворитель может оказывать на растворенные вещества нивелирующее или дифференцирующее действие. Первый эффект возникает, если растворяемая кислота — более сильный донор протонов, чем растворитель. При этом в результате взаимодействия между кислотой и растворителем образуется ион лиония. В общем виде этот процесс можно представить уравнением



Сила кислоты нивелируется до уровня силы сольватированного протона растворителя. Благодаря этому в воде, обладающей сильным нивелирующим действием, все сильные кислоты: HCl , $HClO_4$, HNO_3 обладают почти одинаковой силой. В других растворителях наблюдается дифференцирующий эффект, при котором сила этих кислот оказывается различной. Например,

Таблица X-6. Константы диссоциации кислот и оснований в воде и неводных растворителях

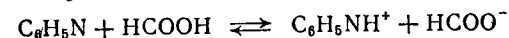
Вещество	Среда			
	вода	метанол	этанол	ацетон
Хлористоводородная кислота	0.16	0.09	$9 \cdot 10^{-3}$	10^{-4}
Уксусная кислота	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-13}$
Монохлоруксусная кислота	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-8}$	$3.1 \cdot 10^{-9}$	$1.6 \cdot 10^{-13}$
Бензойная кислота	$6.3 \cdot 10^{-5}$	$4.0 \cdot 10^{-10}$	$7.4 \cdot 10^{-11}$	$1.1 \cdot 10^{-12}$
Пиридин	$5.2 \cdot 10^{-5}$	$2.8 \cdot 10^{-6}$	$5.4 \cdot 10^{-5}$	—
Анилин	$2.4 \cdot 10^{-5}$	10^{-6}	$2 \cdot 10^{-6}$	—

в ледяной уксусной кислоте хлорная кислота оказывается значительно более сильной, чем хлористоводородная. Такое же явление наблюдается и для других кислот. Так, отношение констант диссоциации бензойной кислоты к 2,4-динитрофенолу в воде равно 1,15, а в диметилкетоне 1500 и, следовательно, если в воде получается один общий скачок титрования, то в диметилкетоне скачки титрования разделяются.

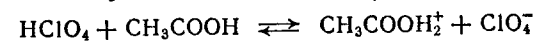
В связи с указанными эффектами в неводных растворителях изменяются константы диссоциации кислот и оснований (табл. X-6).

При титровании в среде неводных растворителей необходимо подбирать и соответствующие рабочие растворы. Например, для титрования пиридина, растворенного в безводной муравьиной кислоте, надо применить хлорную кислоту, растворенную в безводной уксусной кислоте. При этом происходят реакции:

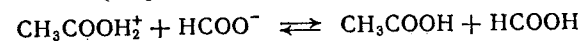
диссоциация пиридина в муравьиной кислоте



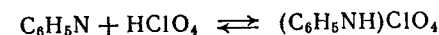
диссоциация хлорной кислоты в уксусной кислоте



нейтрализация пиридина хлорной кислотой



и суммарно



Как видим, происходящие процессы сложнее, чем при титровании в воде.

Применение неводных растворителей дает возможность проводить потенциметрические титрования таких веществ, титрование которых в воде осуществляется с трудом или невозможно. В качестве примера на рис. X-7 приведены кривые потенциметрического титрования смеси хлористоводородной и монохлоруксусной кислот гидроокисью натрия в среде воды и ацетона. При титровании водного раствора на кривой титрования имеются скачки, соответствующие первой и второй кислотам; эти скачки обнаруживаются с трудом, в то время как при титровании в ацетоне получаем два четко выраженных скачка титрования.

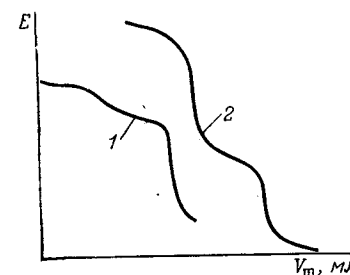


Рис. X-7. Кривые титрования в различных средах. 1 — вода; 2 — ацетон.

Потенциометрическое титрование в неводных средах можно проводить, используя метод окисления — восстановления. В неводных растворителях окислительно-восстановительные потенциалы изменяются, но данные имеются только для наиболее простых систем*. Изменения значений потенциалов весьма значительны. Например, потенциал (в В) системы $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$: в воде — 1,087, в CH_3OH — 0,887, в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — 0,777, в NH_3 — 1,83; системы $\text{Cr}^{3+}/\text{CrO}_4^{2-}$: в воде — 1,335, в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — 0,880.

Характер кривых титрования близок к кривым титрования в воде. Титрование в неводных средах методом окисления — восстановления особенно перспективно для органических веществ, малорастворимых в воде. Есть указания на возможность титрования и методом комплексообразования, но этот метод разработан еще очень слабо.

Потенциометрическое титрование в неводных средах перспективно для титрования:

веществ, нерастворимых в воде или образующих стойкие эмульсии и суспензии;
органических веществ, растворимых в воде, но для которых вследствие взаимодействия их с водой потенциометрические методы неприменимы;
смесей кислот и оснований, которые не титруются отдельно в воде.

Титрование смеси ионов. Все описанные методы потенциометрического титрования могут быть с успехом применены для анализа смеси ионов. Наиболее часто применяют методы осаждения и окислительно-восстановительного титрования.

Разберем сначала первый из них. Предположим, что в растворе имеется эквивалентная смесь хлоридов и иодидов (по 50 мл 0,1 н. растворов). При титровании этой смеси 1 н. раствором нитрата серебра в первую очередь происходит образование менее растворимого осадка AgI , для которого $\text{PR}_{\text{AgI}} = 10^{-16}$. Когда почти все иодид-ионы перейдут в осадок, начнется процесс осаждения хлорид-ионов ($\text{PR}_{\text{AgCl}} = 10^{-10}$). В момент, когда наряду с иодидом серебра в растворе начнет образовываться осадок хлорида серебра, концентрация Ag^+ будет одинакова для первого и второго осадков:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{10^{-16}}{[\text{I}^-]} = \frac{10^{-10}}{[\text{Cl}^-]}$$

$$\frac{[\text{I}^-]}{[\text{Cl}^-]} = \frac{10^{-16}}{10^{-10}} = 10^{-6}$$

* Некоторые данные по окислительно-восстановительным потенциалам в неводных средах приведены в «Справочнике химика», т. III, М., «Химия», 1964, см. с. 826.

Если начальная концентрация $[\text{Cl}^-] = 10^{-1}$, то из выведенной формулы видно, что хлорид-ион начнет осаждаться в тот момент, когда концентрация $[\text{I}^-]$ в растворе станет равной 10^{-7} , т. е. практически все ионы I^- будут оттитрованы. Следовательно, титрование нитратом серебра ионов I^- в присутствии ионов Cl^- возможно.

Воспользовавшись приведенными выше формулами, можно легко подсчитать потенциал серебряного электрода, опущенного в титруемый раствор, содержащий смесь ионов. Строя график титрования, получаем характерную кривую с двумя скачками (рис. X-8).

Расчет для смеси ионов Cl^- и Br^- , когда отношение произведений растворимости около 10^{-3} , показывает, что ионы брома до начала осаждения ионов хлора будут оттитрованы только на 99,8%. Такой ошибкой титрования пренебрегать уже нельзя. Таким образом, совместное титрование методом осаждения возможно, если произведения растворимостей отличаются более, чем на три порядка.

Для случая осаждения ионов элементов с различной валентностью, например осадков AB и A_2C , можно вывести соотношение:

$$[\text{B}^-]:\sqrt{[\text{C}^{2-}]} = \text{PR}_{\text{AB}}:\sqrt{\text{PR}_{\text{A}_2\text{C}}}$$

По этой формуле можно рассчитать ошибку, возникающую при титровании.

Аналогичным образом можно вывести условия совместного определения нескольких ионов методом нейтрализации. Аналогично титрованию многоосновных кислот смесь кислот можно оттитровать в том случае, если константы их диссоциации отличаются не менее чем на четыре порядка.

Для совместного титрования двух окислителей восстановителем или наоборот необходимо, чтобы соблюдалось соотношение

$$E'_{\text{рав}} - E''_{\text{рав}} > 1/2 (\Delta E' + \Delta E'') \quad (\text{X-13})$$

где $E_{\text{рав}}$ — потенциалы в точках эквивалентности, вычисленные по уравнению (X-3);

ΔE — скачки потенциалов в точках эквивалентности, вычисленные по уравнениям (X-11) и (X-11a).

В некоторых случаях для определения точки эквивалентности строят график титрования не в координатах $E - C$ или

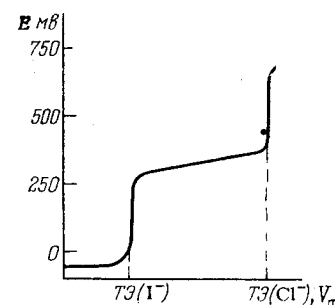


Рис. X-8. Кривая титрования иодидов и хлоридов нитратом серебра.

$E - V$, как это делалось до сих пор, а в координатах $(\Delta E/\Delta V) - V$ (где V — объем добавленного рабочего раствора). На рис. X-9 показан график титрования раствора нитрата серебра хлоридом в системе $(\Delta E/\Delta V) - V$. Требуемые для построения этого графика данные сведены в табл. X-7.

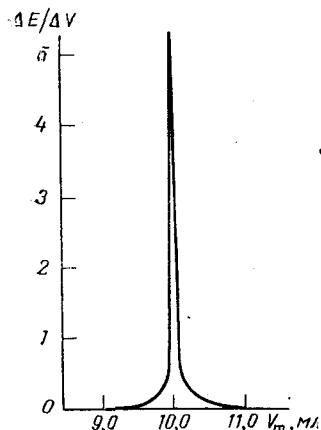


Рис. X-9. Дифференциальная кривая потенциометрического титрования.

В координатах $(\Delta E/\Delta V)$ при потенциометрическом титровании точка эквивалентности определяется как точка максимума на кривой титрования.

Все химические реакции, используемые для потенциометрических титрований, должны прежде всего удовлетворять обычным требованиям к аналитическим реакциям.

1. Реакции должны протекать достаточно быстро. При малых скоростях реакции очень часто хорошие результаты дают нагревание и введение катализаторов (происходит ускорение реакции).

2. Реакции должны протекать стехиометрически. В ряде случаев, когда при осаждении образуются ионы сложного и неопре-

Таблица X-7. Данные для расчета кривой потенциометрического титрования в координатах $(\Delta E/\Delta V) - V$

Объем раствора хлорида, мл	ΔV	E	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$
0		0,742		
5,00	5,00	0,725	0,017	0,0034
9,00	4,00	0,684	0,041	0,0102
9,90	0,90	0,626	0,058	0,0644
9,99	0,09	0,568	0,058	0,6440
	0,01	0,516	0,052	5,2000
10,00	0,01	0,516	0,051	5,1000
10,01	0,09	0,465	0,057	0,6330
10,10	0,90	0,408	0,058	0,0644
11,00		0,350		

деленного состава, приходится отказываться от данного метода или изменять условия таким образом, чтобы получать осадки определенного состава.

3. Реакции должны протекать только в определенном направлении. Часто при проведении окислительно-восстановительных процессов протекают побочные реакции. Реакции титрования должны проводиться в условиях, исключающих побочные процессы.

4. Реакции должны протекать возможно полнее. С целью соблюдения этого условия для реакции осаждения необходимо выбирать осадители, дающие осадок с возможно меньшим произведением растворимости. Для окислительно-восстановительных реакций следует выбирать такие процессы, при которых разность нормальных потенциалов была бы возможно большей. Наряду с указанными условиями, применяемые процессы должны удовлетворять и этому специальному требованию, характерному для потенциометрического анализа.

5. Для реакции должен быть найден характерный индикаторный электрод. Это условие налагает некоторые ограничения на проведение потенциометрического титрования, так как не для всех реакций может быть подобран удовлетворительный электрод, указывающий на присутствие в растворе титруемых ионов.

Метод титрования с измерением потенциалов. Как сказано выше, потенциометрическое титрование основано на измерении разности потенциалов между индикаторным электродом и электродом сравнения, опущенными в раствор. Непосредственное измерение этих потенциалов обыкновенными вольтметрами недопустимо, так как в этом случае через раствор будет протекать электрический ток и в результате электролиза концентрации исследуемых веществ в растворе могут изменяться. Поэтому измерение потенциалов проводят компенсационным методом. Схема установки для измерения потенциалов этим методом изображена на рис. X-10.

Ток от аккумулятора 1 подводится к реохорду 2, на котором потенциал равномерно повышается от нуля до значения электродвижущей силы аккумулятора (обычно 2 В). Исследуемый элемент 6 через ключ 5 и гальванометр 4 присоединяется одним концом к движку реохорда, а другим концом к началу реохорда.

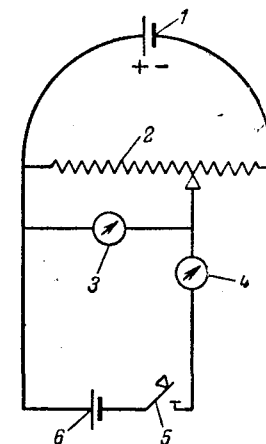


Рис. X-10. Схема установки для измерения потенциалов компенсационным методом:

1 — аккумулятор; 2 — реохорд; 3 — вольтметр; 4 — гальванометр; 5 — ключ; 6 — исследуемый элемент.

Передвигая движок реохорда, повышая постепенно потенциал и замыкая время от времени ключ 5, добиваются такого положения движка, когда гальванометр не дает отклонений. В этом случае, очевидно, электродвижущая сила исследуемого элемента будет компенсирована потенциалом, установившимся на реохорде: $E_x = E_R$.

Установившийся на реохорде потенциал может быть определен посредством вольтметра 3 или простым расчетом, на основании того, что падение потенциала на реохорде пропорционально его длине:

$$E_R = E_x = E_{Ак} \frac{l}{L} \quad (X-14)$$

где L — общая длина реохорда;
 l — отрезок реохорда до положения движка;
 $E_{Ак}$ — электродвижущая сила аккумулятора.

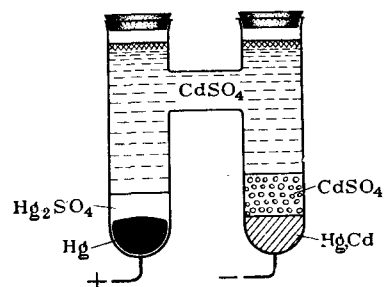
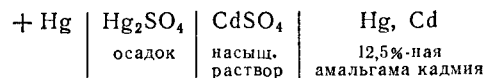


Рис. X-11. Схематическое устройство нормального элемента Вестона.

Для определения E_x , кроме значения $l:L$, необходимо знать электродвижущую силу аккумулятора, которая может изменяться. Для ее определения пользуются нормальным элементом Вестона. Схематически нормальный элемент Вестона представляет собой систему:



Устройство элемента Вестона показано на рис. X-11. Электродвижущая сила этого элемента ($E_{норм}$) определяется по формуле

$$E_{норм} = 1,0183 + 4 \cdot 10^{-5} (20 - t) \quad (X-15)$$

где t — температура помещения, °C.

Для определения $E_{Ак}$ в схему, показанную на рис. X-10, вместо исследуемого элемента 6 включают нормальный элемент и определяют положение движка, при котором достигнута компенсация ($l_{норм}$). В этом случае может быть составлена пропорция, используемая затем для определения E_x :

$$\frac{E_{норм}}{E_{Ак}} = \frac{l_{норм}}{L}; \quad E_{Ак} = E_{норм} \frac{L}{l_{норм}}$$

или для E_x

$$E_x = E_{норм} \frac{l_x}{l_{норм}}$$

Во всех описанных выше методах потенциометрического титрования необходимо последовательно в процессе титрования определить потенциалы электродов в растворе, вычертить график изменения E_x и по скачку потенциала определить точку эквивалентности. Такое определение представляет собой сравнительно длительную операцию, и очень часто для экспресс-анализа бывает необходимо упростить методику. В упрощенных методиках определяют точку эквивалентности титрования без построения кривой титрования.

Метод титрования до нуля. Из методов некомпенсационного титрования наибольшее распространение получили метод титрования до нуля и метод титрования с биметаллическими электродами. Используя гальванометр с нулем посередине шкалы и добавляя рабочий раствор при непрерывном помешивании, можно заметить, что стрелка гальванометра приближается все ближе и ближе к нулю и, наконец, от избыточной капли рабочего раствора устойчиво отклоняется в сторону, противоположную первоначальному направлению.

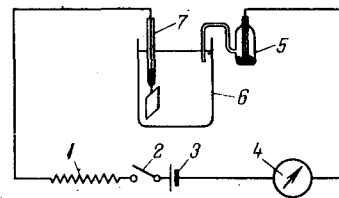


Рис. X-12. Схема для потенциометрического титрования до нуля:
 1 — высокоомное сопротивление; 2 — ключ;
 3 — аккумулятор; 4 — гальванометр; 5 — каломельный полуэлемент; 6 — сосуд для титрования; 7 — платиновый индикаторный электрод.

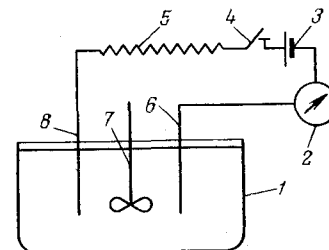


Рис. X-13. Схема установки для титрования с биметаллическими электродами:
 1 — ячейка; 2 — гальванометр; 3 — аккумулятор; 4 — ключ; 5 — высокоомное сопротивление; 6 — вольфрамовый электрод; 7 — мешалка; 8 — платиновый электрод.

Иногда для увеличения отклонений в цепь гальванометра включают еще и аккумулятор. Схема такой установки показана на рис. X-12.

Преимуществом метода титрования до нуля является простота установки и быстрота определения. К недостаткам его следует отнести зависимость потенциала индикаторного электрода и хода изменения его от посторонних электролитов, имеющих в растворе.

Метод титрования с биметаллическими электродами. Титрование с биметаллическими электродами основано на том, что электроды, изготовленные из некоторых веществ, не реагируют на изменение состава в точке эквивалентности и, следовательно,

могут быть применены как электроды сравнения. К таким электродам относятся: палладиевые, вольфрамовые, графитовые и др. Схема установки для титрования с биметаллическими электродами изображена на рис. X-13. Высокочувствительный гальванометр 2 подключают через высокоомное сопротивление 5, аккумулятор 3 и ключ 4 к вольфрамовому 6 и платиновому 8 электродам ячейки. Так как при этом методе необходимо энергичное перемешивание титруемых растворов, ячейка снабжена мешалкой 7. В некоторых случаях этот метод титрования успешно применяют без аккумулятора в схеме.

При титровании по такой схеме прибавление последней капли реактива в точке эквивалентности вызывает резкое отклонение стрелки гальванометра. Метод титрования с биметаллическими электродами пригоден для всех типов потенциометрических определений. Этот метод дает возможность быстро выполнять анализ. Установка для титрования очень проста. К недостаткам метода относят: отсутствие четких указаний на приближение точки эквивалентности; уравнение разности потенциалов между электродами во времени; некоторые расхождения в значениях скачков потенциала при параллельных титрованиях.

Метод титрования с поляризованными электродами. Для любого окислительно-восстановительного процесса можно построить поляризационные кривые зависимости силы тока от потенциала для окислительного и восстановительного процессов (рис. X-14).

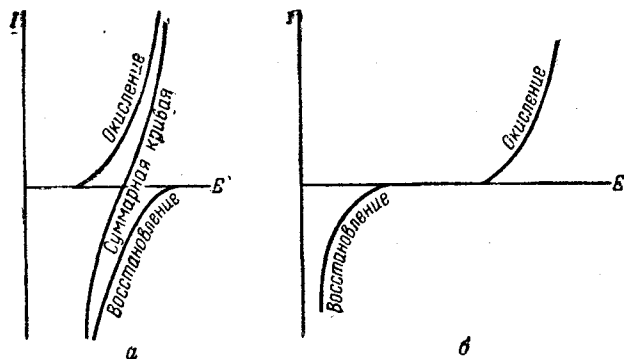


Рис. X-14. Поляризационные кривые для быстрых (а) и медленных систем (б).

В момент равновесия, когда скорости процессов равны между собой, равны и соответствующие силы тока и суммарная кривая пересекает ось потенциалов при E^0 , соответствующем потенциалу равновесия. В этом случае как окислительный, так и восстановительный процессы проходят с минимальным перенапряжением. Такие окислительно-восстановительные системы называются

«быстрыми». Они характеризуются высокой скоростью установления равновесия в растворе и отсутствием перенапряжения для анодного и катодного процессов (рис. X-14, а).

Однако в ряде случаев для того, чтобы окисление происходило с заметной скоростью, потенциал надо повысить на некоторую величину по сравнению с равновесным. Эта разность называется *анодным перенапряжением*. Такие окислительно-восстановительные системы называются «медленными», они характеризуются медленным установлением равновесия в растворе, и,

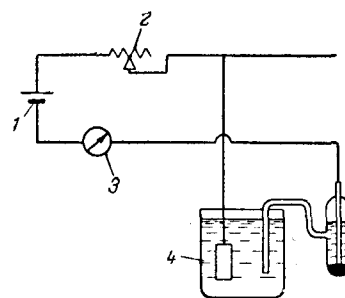


Рис. X-15. Схема установки для потенциометрического титрования с поляризованными электродами: 1 — источник постоянного тока; 2 — высокоомное сопротивление; 3 — гальванометр; 4 — ячейка

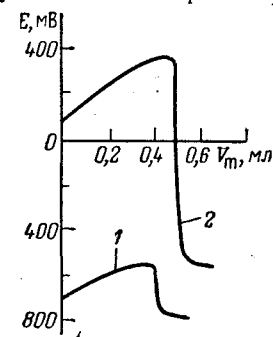


Рис. X-16. Кривые титрования: 1 — при нулевом токе; 2 — с поляризованным электродом.

следовательно, процессы титрования их идут очень медленно (рис. X-14, б).

Деления систем на «быстрые» и «медленные» условно. В зависимости от условий: среды, электрода, pH, одна и та же система может быть или «быстрой», или «медленной». Например, система $VV—VIV$ на гладком платиновом электроде в серной кислоте «медленная», а на платинированном электроде в хлорной кислоте — «быстрая».

Наложение на электроды дополнительной постоянной разности потенциалов или пропускание тока постоянной силы приводит к поляризации индикаторного электрода и нарушению условий равновесия в растворе. При этом увеличивается скорость замедленного окислительного процесса и в растворе создаются условия для потенциометрического титрования исследуемой системы. Таким образом, при титровании с поляризованным электродом удастся потенциометрически титровать «медленные» системы. Титрование с поляризованным электродом особенно перспективно для окислительно-восстановительных потенциометрических титрований органических веществ.

Схема установки для титрования проста (рис. X-15). Источником постоянного тока служит батарея. Ток задают при помощи набора переменных высокоомных сопротивлений и контролируют гальванометром с предварительно откалиброванной шкалой. Ток поляризации порядка 10^{-6} — 10^{-5} А. Потенциалы измеряют после добавления очередной порции титранта с помощью потенциометра.

Поляризация индикаторных электродов постоянным током малой величины ускоряет установление равновесных потенциалов в каждой точке титрования и резко увеличивает скачок потенциала в точке эквивалентности. Для сравнения на рис. X-16 приведены кривые титрования фенола бромат-бромидом при нулевом токе и с одним поляризованным платиновым электродом. Скачок потенциала в точке эквивалентности при титровании с поляризованным электродом достигает 800 мВ, а при титровании классическим методом всего 200 мВ.

Быстрое установление равновесных потенциалов и резкий скачок потенциала в конечной точке титрования дает возможность анализировать системы, которые при нулевом токе не титруются потенциометрически.

Электроды. Для потенциометрических титрований необходимо наличие двух электродов: электрода сравнения и индикаторного. Электрод сравнения должен обладать постоянным потенциалом. В качестве таких электродов часто применяют металлические электроды, находящиеся в контакте с раствором, насыщенным малорастворимой солью металла и содержащим избыток другой соли с одинаковым анионом. В отличие от электродов первого рода эти электроды называют электродами второго рода.

Каломельный электрод. Типичным электродом второго рода является широко применяемый каломельный электрод, или каломельный полуэлемент. Он состоит из металлической ртути и раствора KCl, содержащего осадок Hg_2Cl_2 . Концентрация KCl поддерживается постоянной.

В этом случае, согласно произведению растворимости $PR_{Hg_2Cl_2} = [Hg_2^{2+}][Cl^-]^2$, концентрация хлорид-ионов будет оставаться постоянной, потому что концентрация KCl, как уже было указано, велика и постоянна. Следовательно, концентрация ионов ртути также будет постоянна и потенциал ртути в таком растворе будет также постоянным.

Значения потенциалов каломельных полуэлементов могут быть вычислены по следующим формулам:

При концентрации KCl 0.1 н. . . .	$E = 0.3369 + 6 \cdot 10^{-5} (t - 18)$
При концентрации KCl 1 н. . . .	$E = 0.2845 + 2.4 \cdot 10^{-4} (t - 18)$
В насыщенном растворе KCl . . .	$E = 0.2483 + 6.5 \cdot 10^{-4} (t - 18)$

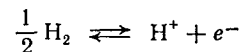
Для вычисления удобно пользоваться готовыми таблицами значений электродвижущих сил каломельных полуэлементов при разных температурах*.

Если аналитическая реакция протекает в кислом растворе (например, $H_2SO_4 + BaCl_2$), то в каломельном полуэлементе KCl можно заменить на HCl.

Кроме каломельных полуэлементов, которые обозначают $Hg|Hg_2Cl_2|KCl$, применяют иногда сернокислые ртутные: $Hg|Hg_2SO_4|H_2SO_4$, щелочные окиснортутные $Hg|HgO|KOH$ и другие полуэлементы. Часто применяют хлорсеребряные полуэлементы, состоящие из серебра, покрытого слоем AgCl, в растворе хлорида определенной концентрации**.

В качестве индикаторных электродов применяют самые разнообразные электроды. Для реакции осаждения и комплексобразования широко используют различные металлические электроды. Для окислительно-восстановительной реакции применяют платиновые, вольфрамовые и графитовые электроды.

Водородный электрод. Для реакций нейтрализации широко применяют водородный электрод. Сам по себе водород не является проводником электричества, и поэтому в качестве водородного электрода используют платиновую чернь, насыщенную газообразным водородом. На поверхности такого электрода в растворе, содержащем ионы водорода, устанавливается равновесие



которому соответствует определенный потенциал платинового электрода, определяемый при 18°C по формуле:

$$E = 0,058 \lg [H^+] = -0,058 pH$$

При любой температуре, воспользовавшись уравнением, приведенным в гл. VIII стр. 301, получаем:

$$E = -[0,058 + 2 \cdot 10^{-4} (t - 18)] pH$$

Значение потенциала водорода удобно вычислять при помощи специальных номограмм или таблиц.

Водородный электрод весьма чувствителен к различным примесям в растворе — окислителям, соединениям мышьяка, серы, железа.

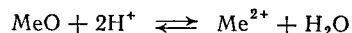
* Ю. Ю. Лурье. Справочник по аналитической химии. М., «Химия», 1971, см. с. 246.

** Значения электродвижущих сил и особенности изготовления этих полуэлементов можно найти в книге Ю. Ю. Лурье «Справочник по аналитической химии». М., «Химия», 1971, см. с. 243.

Очень вредной для работы водородного электрода является примесь кислорода в газообразном водороде.

Несмотря на то, что в практике широко используются самые разнообразные электроды для определения концентрации ионов водорода, водородный электрод не потерял своего значения как стандартный электрод для проверки других электродов.

Металлические электроды. В ряде случаев для проведения реакции нейтрализации применяют окисные электроды, состоящие из металла, покрытого пленкой окиси этого металла. Металлы, окислы которых малорастворимы в воде и в кислотах, в кислотном растворе могут реагировать следующим образом:



Потенциал металлического электрода в этом растворе равен:

$$E = E^\circ + 0,029 \lg [\text{Me}^{2+}]$$

Однако, согласно уравнению константы равновесия приведенной выше реакции

$$K = \frac{[\text{Me}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2}$$

и

$$[\text{Me}^{2+}] = K [\text{H}^+]^2$$

отсюда

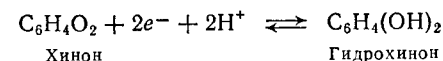
$$E = E^\circ + 0,029 \lg K [\text{H}^+]^2$$

Таким образом, металлический электрод в присутствии своего малорастворимого окисла обладает водородной функцией, т. е. реагирует на содержание H^+ в растворе. К таким электродам относятся сурьмяный, свинцовый и некоторые другие. Из них наибольшее распространение получил сурьмяный электрод. Потенциал сурьмяного электрода сильно зависит от состояния его поверхности, поэтому этот электрод необходимо калибровать в буферных растворах. Правильной работе сурьмяного электрода мешает растворенный кислород, ионы меди, анионы оксикислот, некоторые окислители. В отличие от водородного электрода, для которого интервал измерений pH не ограничен, сурьмяный электрод может использоваться в интервале 0—11 pH.

Хингидронный электрод. В качестве индикаторных электродов при проведении реакции нейтрализации применяют электроды, в системе которых происходит реакция восстановления с участием ионов водорода.

Примером подобного электрода может служить хингидронный электрод. Хингидрон является кристаллическим молекулярным соединением хинона с гидрохиноном. В растворе, содержа-

щем одинаковое число молей хинона и гидрохинона, устанавливается равновесие:



Потенциал гладкой платиновой пластинки, погруженной в такую окислительно-восстановительную систему, определяется уравнением:

$$E = E^\circ + \frac{0,058}{2} \lg \frac{[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2][\text{H}^+]^2}{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]} =$$

$$= 0,7042 + 0,058 \lg [\text{H}^+] - 7,4 \cdot 10^{-4} (t - 18)$$

или

$$E = 0,7042 - 7,4 \cdot 10^{-4} (t - 18) - [0,058 + 2 \cdot 10^{-4} (t - 18)] \text{ pH}$$

Таким образом, хингидронный электрод, как и сурьмяный, обладает водородной функцией и может быть использован для измерения концентрации H^+ в растворе. Нормальный потенциал хингидронного электрода при различных температурах может быть найден при помощи специальных таблиц*.

Хингидронный электрод один из простых электродов для определения pH растворов и поэтому он широко применяется. Достоинствами его являются простота изготовления, большая устойчивость к загрязнению исследуемых растворов, возможность использования для определения pH неводных растворов. Недостаток — ограниченность диапазона измеряемого pH — не выше 8.

Показания хингидронного электрода несколько изменяются во времени и особенно неустойчивыми становятся при температурах выше 30 °C. Растворенные посторонние соли влияют на показания хингидронного электрода, вызывая солевую ошибку, которая может составлять несколько сотых единицы pH.

Стекланный электрод. Для определения pH в присутствии окислителей и восстановителей получил распространение стекланный электрод (рис. X-17). Такой электрод представляет собой небольшой сосуд из тонкостенного стекла специального

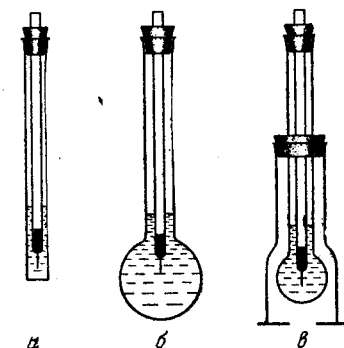


Рис. X-17. Стекланные электроды:

а — с плоской стеклянной перегородкой; б — шариковый; в — с защитной муфтой.

* Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии, М., «Химия», 1971, см. с. 245.

состава более электропроводного, чем обычное стекло; внутрь сосуда налит раствор кислоты с определенной концентрацией ионов водорода и опущена платиновая проволока.

Стекло для стеклянного электрода имеет состав: 60—75% SiO_2 , 20—30% Na_2O , 8—10% CaO . Для стеклянных электродов с особенно высокой электропроводностью рекомендуется стекло состава: 64% SiO_2 , 28% Na_2O , 8% MgO .

Высокое содержание окиси натрия в стекле, применяемом для стеклянного электрода, приводит к тому, что ионы натрия

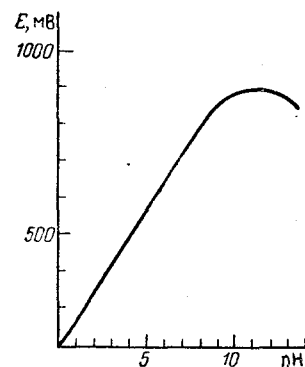


Рис. X-18. Зависимость потенциала стеклянного электрода от pH раствора.

оказываются способными заменяться ионами водорода из раствора. На поверхности стеклянного электрода устанавливается сложное равновесие, связанное со взаимной диффузией ионов водорода из раствора в стекло и ионов натрия из стекла в раствор. Так как состав раствора по обе стороны стеклянной мембраны различен, то возникает некоторая разность потенциалов, зависящая от pH раствора, в который погружен стеклянный электрод. Зависимость этого потенциала от pH раствора имеет вид сложной кривой, приведенной на рис. X-18. Для измерений пригоден участок кривой, на котором между pH и E существует прямая зависимость. Этот участок охватывает интервал pH от 0 до 10. Так как электропроводность стекла очень мала, для измерений потенциалов со стеклянным электродом приходится применять установки с усилителями, описанные ниже.

Некоторые сорта стекла, применяемого для стеклянных электродов, обладают достаточной электропроводностью, поэтому их можно включать по обычным схемам с чувствительными гальванометрами.

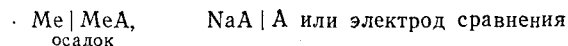
Стеклянный электрод обладает рядом преимуществ по сравнению с другими электродами. Он позволяет измерять pH в широком интервале концентраций, может быть использован в присутствии окислителей и восстановителей и многих посторонних солей. Стеклянные электроды стабильны в течение долгого времени и в ряде случаев могут быть использованы в неводных средах.

Наряду с этим стеклянный электрод обладает некоторыми особенностями, от которых зависят условия его применения. Характерным для него является *потенциал асимметрии* — возникающий в том случае, если внутренняя его полость заполнена тем

же раствором, который находится снаружи его. Причиной возникновения этого потенциала является разница в строении наружной и внутренней поверхностей стекла. Потенциал асимметрии сказывается на определении pH, но изменяется сравнительно мало и может быть учтен введением поправки в процессе калибровки электрода. Сильнокислые (ниже $\text{pH} = 0$) и сильнощелочные растворы (выше 9) способны взаимодействовать со стеклом электрода, нарушая его состав и, следовательно, водородную функцию. В результате этого воздействия прямая зависимость между pH и потенциалом стеклянного электрода нарушается. Используя калибровочные графики и специальные стекла, можно расширить пределы применения стеклянного электрода до $\text{pH} = 12$. На водородную функцию стекла большое влияние оказывает содержание воды в стеклянной мембране. Сухие электроды очень слабо реагируют на изменение pH раствора, в который они опущены. Эти свойства стеклянных электродов определяют и уход за ними, и особенности работы с ними. Перед началом измерений сухие электроды необходимо предварительно выдержать в воде или подходящем буферном растворе. Только после стабилизации электродного потенциала можно использовать эти электроды для построения калибровочного графика и проведения измерений. Хранить подготовленные и откалиброванные электроды следует в воде. При работе с ними необходимо соблюдать особую осторожность, чтобы не повредить хрупкую стеклянную мембрану.

Потенциометрические методы определения аналитических констант. Потенциометрические методы кроме чисто аналитических целей могут быть использованы для определения ряда важных аналитических и физико-химических констант: произведения растворимости, константы диссоциации, константы гидролиза, константы комплексообразования и др.

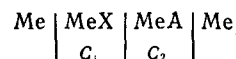
Для определения произведения растворимости используют определение концентрации одного из ионов осадка в растворе над осадком при помощи электрода, чувствительного к определяемым ионам. Концентрацию вычисляют по потенциалу индикаторного электрода, воспользовавшись уравнением Нернста. Для подобных измерений составляют гальванические системы типа:



В качестве электрода А для определения хлоридов можно применить платину, насыщенную хлором, или иодидный электрод, в некоторых случаях эти электроды можно заменить каломельным. Металлический электрод Me должен быть полностью обратимым, на нем в растворе не должно происходить никаких дополнительных побочных реакций. Следует отметить, что выбор

такого электрода представляет большие трудности. Определив потенциал такого электрода, можно без труда рассчитать концентрацию ионов металла, а отсюда и произведение растворимости осадка в данных условиях.

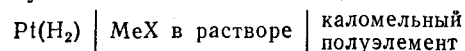
Для определения константы нестойкости и состава комплексной частицы потенциометрически титруют ионы исследуемого металла раствором лиганда. В качестве электрода применяют электрод индикаторный для ионов данного металла, в большинстве случаев используют электрод из самого исследуемого металла. В этом случае на кривой титрования появляется несколько скачков, соответствующих образованию комплексов различного состава и образованию осадка, если этот процесс предшествует комплексообразованию. По соотношению эквивалентов в области скачков титрования определяют состав образующегося комплекса. По значению потенциала в середине скачка титрования рассчитывают по уравнению Нернста концентрацию ионов металла в момент равновесия, а отсюда и константу нестойкости комплекса. В некоторых случаях константа нестойкости комплекса может быть определена по потенциалу гальванической цепи:



где MeX — раствор комплексной соли;

MeA — раствор хорошо растворимой соли этого металла.

Для определения константы гидролиза составляют гальваническую систему



Определив потенциал этой цепи, рассчитывают рН исследуемого раствора, по которому можно рассчитать и константу гидролиза. Составив аналогичную цепь, но взяв вместо соли раствор слабой кислоты или щелочи и определив рН раствора, можно легко рассчитать константу диссоциации слабого основания или слабой кислоты.

§ 2. АППАРАТУРА

Основными частями потенциометрической установки являются: 1) источник тока, 2) потенциометрический мостик, 3) гальванометр, 4) электроды.

Источники тока. В качестве источника тока при потенциометрических титрованиях чаще всего применяют кислотные или щелочные аккумуляторы. Обычно сила тока в цепи очень мала, поэтому хорошо заряженные аккумуляторы могут быть использованы без зарядки длительное время. Вместо аккумуляторов с успехом можно применять также сухие элементы.

Для точных измерений потенциалов необходимо время от времени контролировать электродвижущую силу аккумулятора, что осуществляется при помощи нормального элемента Вестона. При наличии хорошего аккумулятора достаточно контролировать его напряжение 1—2 раза в день. Для других источников тока необходим более частый контроль.

В стационарных потенциометрических установках включение исследуемого или нормального элемента осуществляется при помощи специального переключателя.

Потенциометрические мостики. В качестве мостиков обычно применяют круговые реохордные мостики или декадные мостики на 4 и больше декад.

Потенциометры. В лабораториях используют потенциометры двух типов: потенциометры, работающие по принципу компенсации, и ламповые.

Принципиальная схема потенциометра, работающего по принципу компенсации, приведена на рис. X-19. Напряжение от батареи или аккумулятора 8 подают на мостик, состоящий из двух реостатов 1 и 2. Первый из них служит для грубой компенсации, а второй — для тонкой. Реостат 3 служит для настройки потенциометра по нормальному элементу 7. Индикатором тока служит чувствительный стрелочный гальванометр, присоединяемый к клеммам 4. Исследуемый элемент присоединяется к клеммам 5. Переключатель 6 служит для переключения от настройки к измерениям.

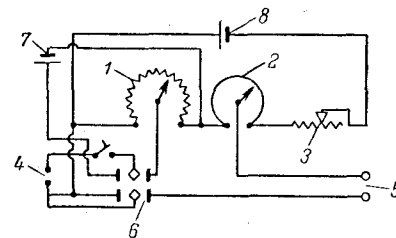


Рис. X-19. Схема потенциометра: 1 — реостат грубой компенсации; 2 — реостат точной компенсации; 3 — реостат настройки; 4 — клеммы гальванометра; 5 — клеммы исследуемого элемента; 6 — переключатель; 7 — нормальный элемент; 8 — источник тока.

В некоторых моделях потенциометров такого типа используют только один реохорд, иногда за счет подключения дополнительных сопротивлений обеспечивается измерение на разных диапазонах потенциалов и рН. При помощи таких потенциометров можно измерять потенциалы с точностью до сотых вольт, что обычно достаточно для решения аналитических задач. Работа на приборах такого типа достаточно проста; она подробно описывается в прилагаемых к потенциометрам инструкциях, поэтому на ней останавливаться не будем.

Для более точных определений потенциалов, что бывает необходимо для особо точных аналитических и физико-химических измерений, применяют декадные потенциометры типа ППТВ. Схема такого потенциометра и его внешний вид приведены на рис. X-20. Как и в ранее описанном потенциометре, напряжение от батареи подается на систему реостатов, на которых

отсчитываются десятые, сотые..., стотысячные доли вольта. Реостаты 1 и 2 служат для настройки по нормальному элементу. Предварительные измерения проводят на зашунтированном гальванометре, а окончательные при полной его чувствительности. При особо точных измерениях применяют не стрелочные, а более чувствительные зеркальные гальванометры.

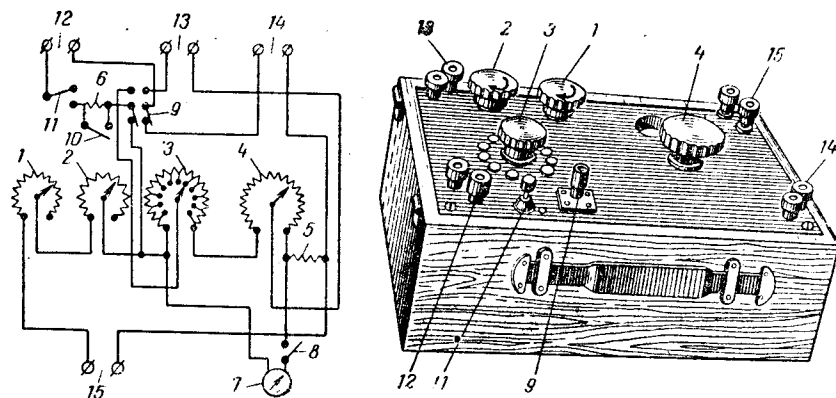


Рис. X-20. Схема и общий вид потенциометра:

1—реостат грубой настройки; 2—реостат тонкой настройки; 3, 4—реохорды; 5—дополнительное сопротивление; 6—шунт гальванометра; 7—вольтметр; 8—ключ вольтметра; 9—переключатель; 10—ключ шунта гальванометра; 11—ключ; 12—клеммы гальванометра; 13—клеммы нормального элемента; 14—клеммы исследуемой системы; 15—клеммы аккумулятора.

С потенциометрами, работающими по принципу компенсации, можно проводить измерения с применением платиновых, окисных, хингидронных, водородных, но не стеклянных электродов из-за высокого сопротивления последних.

Принципиальная схема потенциометров другого типа — ламповых, приведена на рис. X-21. В этом потенциометре в мостовую схему в два плеча включены сопротивления 1 и 2, при помощи которых регулируют схему, во вторые два плеча включены радиолампы 3 и 4, на сетку лампы 3 подают постоянный потенциал, а на сетку лампы 4 измеряемый потенциал от исследуемого элемента, присоединенного к клеммам 5. Сопротивления 6 и 7 служат для настройки потенциометра. В одну диагональ моста подключают постоянное напряжение от стабилизатора и выпрямителя 8, питающегося промышленным током 220 В. В другую диагональ включают измерительный гальванометр 9. При работе с этим потенциометром сначала, не подключая измеряемого элемента, компенсируют схему так, чтобы гальванометр показывал нуль. После подключения измеряемого элемента компенсация нарушается и в диагонали возникает ток, пропорциональный напряжению измеряемого элемента.

В реальных схемах имеется много дополнительных деталей: компенсатор температуры, регулятор напряжения от стабилизатора и другие, которые не имеют принципиального значения, подбираются на заводе и в процессе работы не изменяются.

Подробные инструкции по работе всегда прилагаются к приборам. Ламповые потенциометры позволяют работать с любыми электродами, и главное, со стеклянными. Следует, однако, отметить, что точность измерения с ламповыми потенциометрами меньше, чем с потенциометрами типа ППТВ.

Отечественная приборостроительная промышленность выпускает большое число разнообразных потенциометров как первого, так и второго типа.

Из потенциометров первого типа можно отметить марки ППМ-03М1, рН-47, ППТВ и некоторые др. Из потенциометров второго типа можно отметить марки ЛМП-60М, рН-262, рН-340 и др. Отличаются они друг от друга точностью, которая достигается введением нескольких шкал. Например, в рН-47 два диапазона измерений по рН: 2—7 и 7—12, в рН-340 4 диапазона рН: 0—2, 2—6, 6—10, 10—14, а в рН-262 много диапазонов через единицу рН: 0—1, 1—2, 2—3 и так далее. Если на рН-47 точность отсчета 0,05 рН, то на рН-262 точность отсчета 0,001 рН. Многие из описанных потенциометров помимо шкалы рН имеют шкалу в милливольты, что позволяет использовать их при окислительно-восстановительных потенциометрических титрованиях. Большинство их имеет специальный корректор температуры и корректор установки по буферным растворам. Они могут быть присоединены к автоматическим потенциометрическим титраторам. Близки к указанным потенциометрам заграничные марки потенциометров: чешский Acidimet, польский PCR-E «Ridan» и др.

Работа почти на всех описанных типах потенциометров сводится к следующему. После подключения питающего напряжения к потенциометрам, работающим по принципу компенсации, можно начинать работу сразу, а на электронных надо подождать 15—20 мин для обеспечения стабильной работы ламп. После этого устанавливают указатель на нужную температуру опыта и корректором стрелку гальванометра подводят к условному делению, обычно или «0», или «7». После этого производят

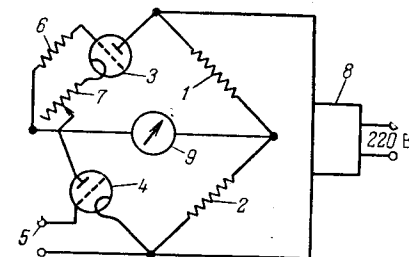


Рис. X-21. Схема лампового потенциометра:

1, 2—сопротивления для регулирования схемы; 3, 4—радиолампы; 5—клеммы исследуемого элемента; 6, 7—сопротивления для настройки потенциометра; 8—выпрямитель; 9—измерительный гальванометр.

корректировку потенциометра и электродов по буферному раствору определенного pH. Обычно желательно, чтобы этот pH был близок к тому, который впоследствии придется определять. При помощи корректора устанавливают стрелку гальванометра на нужное деление и потенциометр готов к работе. Для построения кривых потенциометрического титрования обычно такая корректировка не требуется, так как эти кривые могут быть построены в любых условных единицах. Если потенциометр снабжен регулятором чувствительности гальванометра, то при определении pH лучше начинать работу на малых чувствительностях и только в самом конце определения переходить к высоким чувствительностям. При построении кривых потенциометрического титрования переключений чувствительности обычно не требуется.

В некоторых случаях при массовых работах целесообразно подключение к потенциометру автоматического титратора. Такие титраторы снабжены автоматическими запорными устройствами, работающими по сигналу потенциометра. На потенциометре в этом случае устанавливают потенциал, соответствующий точке эквивалентности титрования, и открывают кран бюретки. Вначале стрелка гальванометра сильно отклонится и в процессе титрования будет подходить к установленному потенциалу точки эквивалентности. В момент достижения потенциала точки эквивалентности потенциометр посылает импульсный сигнал в автоматическое запорное устройство, которое закрывается, прекращая доступ реагента. В случае надобности к потенциометру могут быть подключены самопишущие устройства для построения кривых титрования. На некоторых заграничных конструкциях потенциометров такие устройства вмонтированы в сам потенциометр. Подачу реагента в раствор ведут с определенной скоростью, и поэтому время будет пропорционально объему реагента. На самописце, бумага которого передвигается с определенной скоростью, расстояние будет пропорционально объему. По другой оси откладывают потенциалы и таким образом на графике получают характерную кривую потенциометрического титрования.

Гальванометры. В качестве приборов для обнаружения тока в цепи применяют гальванометры.

Конструкции стрелочных гальванометров описаны в курсах физики. Наиболее удобны для потенциометрического титрования стрелочные гальванометры с нулем посередине. В тех случаях, когда приходится измерять очень малые силы тока, стрелочные гальванометры не дают удовлетворительных результатов, и приходится прибегать к более точным и чувствительным зеркальным гальванометрам или специальным электрометрам.

Зеркальные гальванометры обладают очень высокой чувствительностью порядка 10^{-7} — 10^{-9} А. Чтобы предохранить гальванометр от случайного тока, более сильного, чем тот, на который он рассчитан, начинают работу всегда с сильно зашунтированным гальванометром.

При установке и работе с зеркальными гальванометрами необходимо строго соблюдать следующие правила:

1) устанавливать гальванометр на капитальных стенках, предохраняя его от всяких сотрясений;

2) в нерабочем состоянии арретировать гальванометр во избежание преждевременного износа;

3) безусловно избегать сильных токов, проходящих через гальванометр: работу начинать с сильно зашунтированным гальванометром и постепенно уменьшать шунтирование, если это необходимо;

4) избегать резких изменений тока.

Электроды. Выбор того или иного электрода зависит от следующих условий определения: 1) применяемой схемы титрования, 2) определяемого элемента, 3) примесей в растворе и 4) концентрации раствора.

Обычно стараются применять наиболее стойкий и чувствительный в данных условиях электрод. В литературе даются указания о применимости тех или иных электродов в определенных условиях. В случае надобности необходимо пользоваться этими указаниями. Ниже дана только общая характеристика различных электродов и областей их применения.

Конструкции каломельных электродов сравнения многообразны и чаще всего каждая фирма прилагает к потенциометру электрод своей конструкции. Такой электрод может быть без труда собран и в условиях любой лаборатории. Основными требованиями, предъявляемыми к этим электродам, являются: 1) по возможности большая электропроводность; 2) возможно меньшая диффузия анализируемого раствора в электрод (в некоторых случаях целесообразно предусматривать замену раствора хлорида калия в соединительной трубке, загрязненного анализируемым раствором, который проникает в нее в результате диффузии, на свежий той же концентрации); 3) особая чистота всех реактивов и ртути, применяемой для изготовления электрода, и точное соблюдение заданной концентрации хлорида калия.

В качестве электрода сравнения часто применяется хлор-серебряный электрод. Он представляет собой платиновую проволоку, электролитически покрытую серебром, а затем слоем AgCl. Покрытие осуществляется погружением платиновой проволоки в расплавленный AgCl или электролитическим путем. В некоторых случаях в качестве электрода сравнения можно

использовать водородный или хингидронный электрод, помещая его в раствор с определенным рН и вычисляя их потенциал по приведенным выше формулам.

Для того чтобы в процессе титрования потенциал не изменялся, электрод сравнения соединяют с исследуемым раствором при помощи жидкостного мостика, заполненного раствором KCl или KNO_3 , или через агар-агаровый мостик. Этим устраняется диффузия одного раствора в другой и изменение концентрации раствора. Например, для определения рН неизвестного раствора или при потенциометрическом титровании по методу нейтрализации может быть применена такая система:

Хингидронный электрод в исследуемом растворе KCl —
хингидронный электрод в растворе с определенным рН

В этой системе первый хингидронный электрод играет роль индикаторного, а второй — электрода сравнения. Потенциал последнего электрода — величина постоянная; например, в 0,1 н. растворе HCl при 18°C он равен 0,6986 В.

В отдельных случаях в качестве электродов сравнения могут применяться и другие системы. Основным требованием, которое предъявляется к электродам сравнения, должно быть постоянство потенциала в процессе титрования. Очень часто для потенциометрического титрования нет надобности знать значение этого потенциала, так как при построении кривой титрования достаточно знать относительное изменение потенциала системы.

При ускоренных титрованиях по методу окисления — восстановления, когда кривая титрования не вычерчивается, в качестве электродов сравнения применяют вольфрамовый, угольный и другие электроды.

В качестве индикаторных электродов применяют самые разнообразные электроды. Для получения точных результатов титрования индикаторный электрод надо выбирать более тщательно, чем электрод сравнения, учитывая все особенности исследуемой системы. С теоретической точки зрения для каждой частной реакции должен применяться специальный индикаторный электрод. Но теоретические рассуждения при выборе индикаторного электрода могут быть правильны лишь в тех случаях, когда электродная реакция вполне обратима. В случае неполной обратимости электродной реакции основой для решения вопроса о правильности титрования в данных условиях могут быть только результаты, полученные при опыте.

Для титрований по методу нейтрализации часто применяют водородный электрод в виде платинированной, а иногда гладкой платиновой пластинки или сетки, погруженной непосредственно в сосуд для титрования и непрерывно насыщаемой чистым водородом. Вполне надежные результаты с этим электро-

дом получаются при титровании неорганических и многих органических кислот и оснований.

Во всех водородных электродах используется насыщение водородом платинированной платиновой пластинки и превращение ее в электродную систему $\text{Pt}(\text{H}_2) | \text{раствор } \text{H}^+$. Потенциал такого водородного электрода при $\text{pH} = 0$ и давлении водорода, равном 760 мм рт. ст., принимается равным нулю. Конструкции водородных электродов применяются самые разнообразные (рис. X-22). Форма самого электрода, ячейки, в которой происходит насыщение, принципиального значения не имеет и каждая фирмаставляет свою конструкцию такого электрода. Необходимо только тщательно следить за чистотой водорода, применяемого для насыщения.

Независимо от конструкции применяемого водородного электрода платиновая пластинка на границе с раствором при полном насыщении водородом приобретает потенциал, зависящий от концентрации ионов водорода в растворе.

Для титрований в кислых растворах с успехом применяется хингидронный электрод. В титруемый раствор погружают платиновый электрод в виде пластинки или сетки и прибавляют немного хингидрона. Титрование ведут при перемешивании.

Весьма часто для реакции нейтрализации применяют окисные металлические электроды. Такие электроды приготавливают окислением поверхности металлического электрода. Наиболее широко применяют сурьмяный электрод. Этот электрод очень чувствителен к концентрации ионов водорода в растворе, но его потенциал сильно зависит от условий приготовления электрода.

Особенно удобен для титрований по методу нейтрализации стеклянный электрод, при помощи которого можно проводить титрование в присутствии окислителей и восстановителей. Для его изготовления из стекла выдувают тончайшую пленку. Появление радужной окраски при рассматривании пленки на свет указывает на достаточно малую ее толщину. Кусочек стеклянной пленки прочно приплавляют к стеклянной трубке, причем спай между пленкой и трубкой должен быть абсолютно

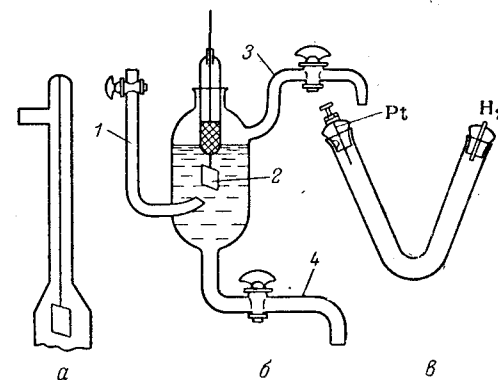


Рис. X-22. Типы водородных электродов: а — колокольный; б — грушевидный; в — V-образный; 1, 3, 4 — трубки; 2 — электрод.

Таблица X-8. Краткая характеристика электродов

Электрод	Потенциал, В	Приготовление	Область применения	Примечание
Индикаторные электроды				
Серебряный	$0,793 + 0,058 \lg [Ag^+]$ Потенциал зависит от способа приготовления электрода	Посеребренная платиновая пластинка или сетка	Реакции осаждения и комплексообразования. Определяются Cl^- , Br^- , I^- , NCS^- и их смеси. Методом обратного титрования роданидных и цианидных комплексов определяются Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}	Реакцию осаждения галогенидов лучше проводить в темноте
Ртутный	$0,75 + 0,058 \lg [Hg^{2+}]$	Платиновая сетка, электролитически покрытая ртутью	Реакции осаждения и комплексообразования. Можно определять Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NCS^- . Методом обратного титрования определяются Hg^{2+} и $[Hg_2]^{2+}$	Методами обратного титрования можно определять и некоторые другие ионы
Иодный	$0,53 + 0,058 \lg \frac{[I_2]}{[I^-]^2}$. Потенциал может измениться в связи с процессом комплексообразования	Платиновая сетка в воде, насыщенной иодом. Электрод применяют свежеприготовленный	Реакции осаждения и комплексообразования. Можно определять Cl^- , Br^- , I^- , Hg^{2+} , Tl^{3+}	В качестве рабочих растворов применяют растворы солей серебра и ртути и иодида калия
Ферро-феррицианидный	—	Платиновая сетка в растворе $K_3[Fe(CN)_6]$ (1—2 капли)	Реакция осаждения $K_4[Fe(CN)_6]$. Можно определять Pb^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}	В качестве рабочего раствора применяют раствор $K_4[Fe(CN)_6]$ или раствор $Pb(NO_3)_2$ для обратного титрования
Водородный	$0 + 0,58 \lg [H^+]$	Платина, насыщенная водородом	Реакции нейтрализации; в растворах с pH от 1 до 13	Очень чувствителен к растворенному кислороду, сероводороду, окислителям
Хингидронный	$0,7042 + 0,058 \lg [H^+]$ при 18 °C	Платиновая проволока в насыщенном растворе хингидрона	Реакции нейтрализации; в растворах с pH от 0 до 8	Работа проще, чем с водородным электродом. Чувствителен к окислителям
Сурьмяный	Потенциал неопределенный и зависит от способа изготовления электрода	Платиновая проволока, электролитически покрытая сурьмой (окись сурьмы образуется на поверхности самопроизвольно)	Реакции нейтрализации; в растворах с pH от 2 до 7 (при pH выше 7 ошибка определения сильно возрастает)	Применяется в присутствии сильных окислителей и органических веществ. Для точных определений неприемлем
Стекланный	Потенциал зависит от способа изготовления электрода	Тонкостенная пленка из специального стекла. Внутренняя область заполнена HCl с платиновым электродом внутри	Реакции нейтрализации; в растворах с pH от 2,5 до 10	Применяется в присутствии сильных окислителей
Платиновый	—	Платиновая проволока, сетка или пластинка	Применяется для реакций окисления — восстановления	—

Продолжение

Электрод	Потенциал, В	Приготовление	Область применения	Примечание	
Электроды сравнения					
Каломельный	При 18 °С в 0,1 н. растворе — 0,3369; в 1,0 н. растворе — 0,2845; в насыщенном растворе — 0,2483	Ртутный электрод в соответствующем растворе хлорида каломели	Почти для всех методов титрования	—	
Сернокислый ртутный	При 18 °С в 1 н. растворе H_2SO_4 — 0,6197	Ртутный электрод в 1 н. растворе H_2SO_4 в присутствии Hg_2SO_4	Почти для всех методов титрования	—	
Оксиснортутный	При 25 °С в 1 н. растворе NaOH — 0,098	Ртутный электрод в 1 н. растворе NaOH в присутствии HgO	Как и каломельный, особенно для титрования сильнощелочных растворов	Потенциал заметно изменяется во времени	
Хлорсеребряный	При 18 °С в 1 н. растворе HCl — 0,2179	Серебряная проволока, покрытая AgCl в 1 н. растворе HCl	При титрованиях $AgNO_3$ в методах осаждения и комплексообразования	Электрод неприемлем в присутствии HNO_3 , I^- , CN^-	
Хингидронный	В растворе с определенным значением pH	См. «Индикаторные электроды»	—	—	
Водородный			Кусочек вольфрамовой проволоки	Для ускоренных методов потенциометрического титрования	—
Стекланный			Графитовая палочка	То же	—
Вольфрамовый	—	Кусочек силитового стержня	»	—	
Графитовый	—	—	—	—	
Карборундовый	—	—	—	—	

герметичным. Внутрь трубки наливают 0,1 н. раствор HCl и опускают в него платиновый электрод.

Для реакции осаждения и комплексообразования часто применяют в качестве индикаторных электродов металлические (серебряные, ртутные, медные), а также неметаллические электроды, как, например, иодный. Обычно металлический электрод представляет собой платиновую сетку, электролитически покрытую металлом. В случае иодного электрода платиновую сетку погружают в исследуемую жидкость, к которой добавлено небольшое количество 10%-ного свежеприготовленного спиртового раствора иода.

Для окислительно-восстановительных реакций применяют преимущественно гладкий платиновый электрод в виде проволоки, пластинки или сетки.

Каждый из описанных выше электродов имеет свои преимущества и недостатки. В табл. X-8 приведена общая краткая характеристика, способы приготовления и область применения электродов.

При титровании с биметаллическими электродами приходится в цепь вводить высокоомные сопротивления. Лучше всего для этой цели употреблять графитовые сопротивления, применяемые в радиотехнике (порядка 10 000—50 000 Ом). Удобно монтировать их набором, допускающим быстрое переключение сопротивлений.

§ 3. ПРАКТИКА ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

Применяются как прямые, так и косвенные потенциометрические методы. Прямым потенциометрическим методом определяют концентрацию ионов водорода, концентрацию ионов металла над малорастворимым осадком, pH гидролизующихся солей и т. п. Из этих определений наиболее важным является определение pH. По сравнению с другими методами определения pH потенциометрический метод обладает рядом преимуществ. Он дает возможность определять pH окрашенных растворов при непрерывном его изменении, что важно для производственного контроля, и определять значение pH в присутствии сильных окислителей и восстановителей, когда другие методы определения pH неприменимы.

Определение pH. Для потенциометрического определения pH составляют одну из следующих схем:

1) Водородный электрод (платиновый электрод, насыщенный водородом)	Исследуемый раствор	Каломельный полуэлемент
2) Платиновый электрод	Исследуемый раствор с хингидроном	Каломельный полуэлемент

- | | |
|--|---|
| 3) Стекланный электрод с 0,1 н. Исследуемый раствор кислотой | Каломельный полуэлемент |
| 4) Сурьмяный электрод | Исследуемый раствор Каломельный полуэлемент |

При использовании первых двух схем рН определяют, исходя из формулы

$$E = E_{\text{электрода}} - E_{\text{каломельного полуэлемента}}$$

поскольку $E_{\text{электрода}}$ зависит от рН.

При определениях рН при помощи водородного электрода собирают прибор по схеме для обычного потенциометрического определения, описанной выше, или пользуются любым потенциометром. В качестве водородного электрода применяют любой из описанных выше типов электродов. Перед насыщением водородом платиновую пластинку покрывают чернью. Опускают водородный электрод в исследуемый раствор и соединяют с ним при помощи жидкостного мостика каломельный полуэлемент или в исследуемый раствор опускают отводную трубку каломельного полуэлемента. Присоединяют водородный электрод к отрицательному, а каломельный полуэлемент — к положительному полюсу потенциометра. Пропускают водород в водородный электрод до насыщения платины, на что требуется 20—30 мин. После этого измеряют разность потенциалов между электродами. Повторяют пропускание водорода в течение 5—7 мин и снова измеряют разность потенциалов. Если значения потенциалов совпали, то насыщение платиновой пластинки достигнуто и можно рассчитать значение рН по разности потенциалов (E). В зависимости от концентрации раствора хлорида калия, применяемого в цепи каломельного полуэлемента, вычисляют рН по одной из приведенных ниже формул:

0,1 н. раствор KCl:

$$\text{pH} = \frac{E - 0,3369 - 6 \cdot 10^{-5} (t - 18)}{0,0581 + 2 \cdot 10^{-4} (t - 18)} \quad (\text{X-16})$$

1,0 н. раствор KCl:

$$\text{pH} = \frac{E - 0,2845 - 2,4 \cdot 10^{-4} (t - 18)}{0,0581 + 2 \cdot 10^{-4} (t - 18)} \quad (\text{X-17})$$

насыщенный раствор KCl:

$$\text{pH} = \frac{E - 0,2483 - 6,4 \cdot 10^{-4} (t - 18)}{0,0581 + 2 \cdot 10^{-4} (t - 18)} \quad (\text{X-18})$$

При определении рН хингидронным электродом в исследуемый раствор погружают платиновую пластинку, отводную трубку каломельного полуэлемента и насыпают в исследуемый раствор немного хингидрона. После 3—5 мин перемешивания

измеряют установившуюся разность потенциалов. Вычисляют рН по одной из следующих формул* в зависимости от концентрации раствора хлорида калия применяемого каломельного полуэлемента:

0,1 н. раствор KCl:

$$\text{pH} = \frac{0,3673 - 8 \cdot 10^{-4} (t - 18) - E}{0,0581 + 2 \cdot 10^{-4} (t - 18)} \quad (\text{X-19})$$

1,0 н. раствор KCl:

$$\text{pH} = \frac{0,4197 - 9,8 \cdot 10^{-4} (t - 18) - E}{0,0581 + 2 \cdot 10^{-4} (t - 18)} \quad (\text{X-20})$$

насыщенный раствор KCl:

$$\text{pH} = \frac{0,4559 - 13,9 \cdot 10^{-4} (t - 18) - E}{0,0581 + 2 \cdot 10^{-4} (t - 18)} \quad (\text{X-21})$$

Э. д. с. цепей с применением сурьмяного и стекланный электродов в значительной мере зависит от способа приготовления этих электродов и анионного состава анализируемых растворов.

Поэтому перед проведением измерений с этими электродами их необходимо откалибровать. Для этой цели выбирают буферные растворы, по анионному составу близкие к составу измеряемых растворов в диапазоне тех значений рН, с которыми придется иметь дело в дальнейшем, и определяют разность потенциалов цепи. При применении сурьмяного электрода в некоторых случаях можно не пользоваться потенциометром, а измерять разность потенциалов милливольтметром. По полученным данным строят калибровочную кривую, откладывая по одной оси значения рН буферных растворов, а по другой — значения потенциала сурьмяного электрода. Эту кривую используют в дальнейшем для определения рН неизвестных растворов. В качестве примера на рис. X-23 приведена калибровочная прямая для сурьмяного электрода.

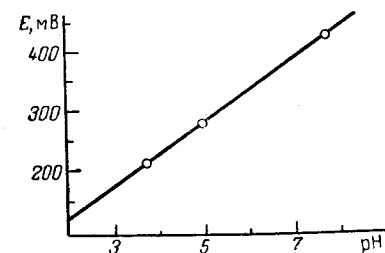


Рис. X-23. График зависимости потенциала сурьмяного электрода от рН среды.

Потенциометрический метод определения рН широко применяется для автоматического контроля и регулирования промышленных процессов. Обычно для этой цели используют в качестве

* Для выполнения указанных расчетов удобно пользоваться таблицами, приведенными в книге Ю. Ю. Лурье «Справочник по аналитической химии», М., «Химия», 1971, см. с. 244—247.

индикаторных электродов сурьмяные или стеклянные и в качестве электродов сравнения каломельные или хлорсеребряные. Применение стеклянных электродов связано с чисто техническими трудностями — необходимостью применения специальной высококачественной изоляции электрода.

Для контроля применяют погружные электроды, помещаемые непосредственно в трубопроводы, по которым протекает исследуемая жидкость, или проточные, помещаемые в специальные резервуары, через которые протекает жидкость из исследуемой емкости. Каждый из этих способов имеет свои технологические преимущества и недостатки. Обслуживание и контроль погружных электродов затруднителен, но зато они удобны при использовании для процессов регулирования pH в емкостях. Проточные электроды более легко обслуживаются, но менее удобны для процессов регулирования.

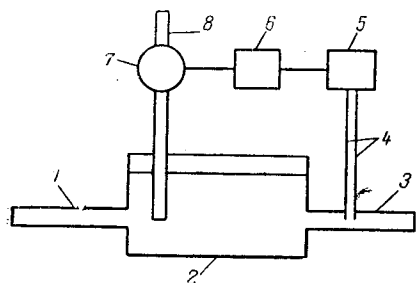


Рис. X-24. Блок-схема для автоматической регулировки pH в процессе производства:

1, 3 — труба; 2 — камера смещения; 4 — электроды; 5 — pH-метр; 6 — усилитель токов; 7 — автоматический клапан; 8 — труба для подачи нейтрализующей жидкости.

раствора хлорида калия, который необходимо периодически заменять, или через мостики: агар-агаровый, из пористого стекла или из асбеста. Необходимо тщательно следить, чтобы исследуемые растворы из емкостей не попадали в сосуд каломельного электрода.

На рис. X-24 показана схема для автоматического контроля и регулирования pH. Регулируемая жидкость поступает по трубе 1 в камеру смещения 2, откуда она выходит по трубе 3. В начале трубы 3 помещены электроды 4, посылающие импульсы тока в pH-метр 5. Показания pH-метра автоматически записываются и импульс от него подается на усилитель токов 6 и автоматический регулировочный клапан 7, установленный на трубе 8, подающей в смесительную камеру 2 нейтрализующую жидкость. В зависимости от настройки pH-метра в случае повышенных, по сравнению с установленными, значений pH посылаемые импульсы больше открывают регулировочный кран, и приток нейтрализующей кислой жидкости увеличивается. В случае понижения значений pH посылаемые импульсы, наоборот, прикрывают регулировочный кран, уменьшая приток нейтрализующей жидкости.

В некоторых случаях применяют и более сложные схемы регулировки с двумя pH-метрами или с двумя смесительными камерами, в одной из которых происходит основная нейтрализация, а в другой — доведение pH раствора до нормы. Подобные автоматические pH-метры и регуляторы pH применяются в сахарной промышленности для контроля известкования сахарного сиропа, в пивоваренной промышленности, в производстве фенолов и в ряде других производств.

Потенциометрическое титрование. В лабораторных условиях получили распространение методы косвенного потенциометрического анализа, в которых потенциометрически определяется точка эквивалентности в процессе титрования. Эти методы особенно ценны в тех случаях, когда обычное титрование становится невозможным, например при титровании окрашенных растворов.

Потенциометрические методы анализа дают возможность использовать в качестве рабочих растворов такие растворы, как например CrCl_2 и др., которые или совсем не могут быть применены в объемном анализе, или применяются редко из-за отсутствия подходящего индикатора. Применяемые в потенциометрии рабочие растворы, наиболее пригодные для титрований, а также индикаторные электроды и некоторые ионы, которые могут быть определены с помощью указанных рабочих растворов, приведены в табл. X-9.

Подробно с определениями методом потенциометрического титрования можно ознакомиться в журнальной или специальной литературе.

Выбор того или другого метода титрования зависит от: 1) объекта анализа и 2) условий среды.

При выборе рабочего раствора стремятся к тому, чтобы скачок потенциала в точке эквивалентности был наибольшим. При наличии в растворе других ионов, реагирующих с рабочим раствором, необходимо, чтобы потенциалы перехода этих ионов значительно отличались от потенциала перехода исследуемого иона, хотя в некоторых случаях определяют не отдельные ионы, а сумму нескольких ионов.

Особый интерес представляют потенциометрические методы анализа различных элементов с применением органических реактивов. В литературе описано применение динатриевой соли этилендиамина тетрауксусной кислоты (ЭДТА) для потенциометрического определения никеля, цинка, меди и других элементов. При этом применяется как прямое, так и обратное титрование. Этот метод оказался удобным для контроля гальванических ванн. Описано также применение разных специфических реактивов, например салицилальдоксима для определения меди, β -нафтохинолина для косвенного определения кадмия и других.

Таблица X-9. Характеристика рабочих растворов и индикаторных электродов, применяемых в потенциометрии

Рабочий раствор	Индикаторный электрод	Титруемые ионы	Примечание
<i>Метод осаждения</i>			
AgNO ₃	Серебряный	Прямое титрование: Cl ⁻ , I ⁻ , Br ⁻ , NCS ⁻ , AsO ₄ ³⁻ , CN ⁻ , [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ Обратное титрование: Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ после свя- зывания всех титруе- мых ионов в комплекс с CN ⁻ или NCS ⁻	Рабочий рас- твор хранят в темноте
HgNO ₃ } HgClO ₄ }	Ртутный	Cl ⁻ , I ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , NCS ⁻	—
Na ₂ S	Сульфидно-ртут- ный	Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺	—
KCl; KI	Серебряный или ртутный	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Bi ³⁺	—
K ₄ [Fe(CN) ₆]	Платиновый	Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺ , Ba ²⁺	—
KNSS	Серебряный	Ag ⁺ , Cu ⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Zn ²⁺	—
KCN	»	Zn ²⁺ , Ag ⁺ , Hg ₂ ²⁺	—
<i>Метод комплексообразования</i>			
KCN	Серебряный	Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Ag ⁺	—
<i>Метод окисления — восстановления</i>			
KMnO ₄	Платиновый	I ⁻ , NO ₂ ⁻ , Fe ²⁺ , Sn ²⁺ , Fe(CN) ₆ ⁴⁻ , NCS ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻	—
K ₂ Cr ₂ O ₇	»	Fe ²⁺ , Sn ²⁺ , I ⁻ , Sb ³⁺	—
Ce(SO ₄) ₂	»	AsO ₃ ³⁻ , IO ₃ ⁻ , I ⁻ , Sb ³⁺ , Fe ²⁺	Рабочий рас- твор устой- чив в тече- ние 3 меся- цев
TiCl ₃	»	Fe ³⁺ , Cu ²⁺ , SbO ₃ ⁻ , I ⁻ , MoO ₄ ²⁻ , BiO ₃ ⁻ , ClO ₃ ⁻	Рабочий рас- твор хранят в атмосфере водорода
CrSO ₄	»	Fe ³⁺ , Cu ²⁺ , CrO ₄ ²⁻ , VO ₃ ⁻ , MoO ₄ ²⁻ , Ti ^{IV} , SbO ₃ ⁻	То же
<i>Метод нейтрализации</i>			
KOH, NaOH } HCl, H ₂ SO ₄ }	Водородный Стеклянный Хингидронный	H ⁺ , OH ⁻	—

Последнее время потенциометрический метод анализа широко применяют для определения органических веществ. Это значительно расширяет возможности анализа органических веществ и дает в руки исследователей новые более чувствительные и точные методы анализа. В литературе описаны методы потенциометрического определения ряда фармацевтических препаратов титрованием нитратом серебра, некоторых аминов титрованием нитратом натрия и другие методы.

ЛИТЕРАТУРА

- Бейтс Р. Определение pH. Пер. с англ. под ред. Б. Н. Никольского и М. М. Шульц. М., «Химия», 1968. 393 с.
Кулаков М. В., Казаков А. В., Шелястин М. В. Технологические измерения и аналитические приборы в химической промышленности. М., «Машиностроение», 1964. 419 с.

§ 1. ТЕОРИЯ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА

Методы анализа, при которых используются процессы поляризации на ртутном или на другом электроде, называются *полярографическими*. Эти методы были предложены Я. Гейровским в 1922 г. и быстро заняли видное место среди других физико-химических методов анализа.

Остановимся на основных положениях полярографического анализа и прежде всего на самом явлении *поляризации*.

Поляризационные кривые. Для получения поляризационных кривых, используя ртутный капельный катод, собирают прибор по следующей схеме (рис. XI-1). Ток от аккумулятора 1 поступает на реостат 2. При его помощи на ячейку 4, содержащую ртутный анод большой поверхности и непрерывно капающий ртутный катод, подается плавно повышающееся напряжение. Кривые зависимости силы проходящего через ячейку тока от поданного напряжения называются поляризационными вольт-амперными кривыми, или полярограммами.

Рис. XI-1. Принципиальная схема полярографической установки:

1 — аккумулятор; 2 — реостат;
3 — гальванометр; 4 — ячейка,

катода и на прохождение тока через раствор. Анод практически не поляризуется.

При *анодной поляризации*, наоборот, применяют анод с небольшой, а катод с большой поверхностью. В этом случае поляризация происходит на аноде, а катод практически не поляризуется.

Непрерывно увеличивая напряжение, увеличиваем потенциал электрода. В отсутствие ионов, способных восстанавливаться, ток через раствор почти не проходит. Кривая $I-E$ в

этом случае имеет вид прямой, параллельной оси абсцисс (рис. XI-2, а).

Если в растворе присутствуют ионы, способные восстанавливаться, то по достижении определенного потенциала, так называемого потенциала восстановления E , ионы начинают восстанавливаться, через раствор проходит ток. При этом раствор возле ртутного катода быстро обедняется ионами, наступает *концентрационная поляризация*. Концентрация ионов у поверхности катода непрерывно уменьшается, пока не станет практически равной нулю. Концентрация ионов в глубине раствора остается постоянной. Новые количества ионов доставляются к поверхности электрода путем *диффузии*. Скорость диффузии пропорциональна разности концентраций, которая равна концентрации ионов в глубине раствора. В результате этого через раствор будет проходить *предельный*, или *диффузионный*, ток, который не увеличивается при возрастании потенциала. Теперь на кривой $I-E$ получается ступень, или, как ее называют, *волна* (рис. XI-2, б).

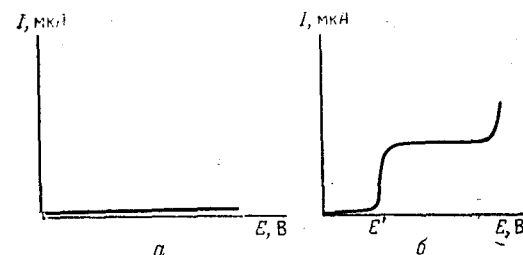


Рис. XI-2. Полярографические кривые.

При исследовании токов, появляющихся при наложении потенциала на тот или другой тип электрода, мы встречаемся с различными видами токов: конденсаторным, или емкостным, током максимума, миграционным, кинетическим и диффузионным. Диффузионный ток имеет наибольшее значение в полярографическом анализе и на закономерностях его возникновения остановимся подробнее.

Процесс восстановления ионов на электроде можно представить в виде следующих этапов:

- 1) диффузия восстанавливаемого иона к электроду;
- 2) восстановление иона в приэлектродном слое;
- 3) диффузия восстановившегося иона внутрь электрода.

В зависимости от условий электролиза некоторые из этих процессов играют основную роль, а другие второстепенную. Например, при использовании твердых электродов при обычных

температурах диффузия внутрь электрода практически не происходит.

Рассмотрим процесс диффузии к плоскому электроду с площадью S на некотором расстоянии от него x (рис. XI-3). По закону диффузии Фика число ионов N , диффундирующих на расстоянии x за время τ , равно:

$$dN = DS \frac{dC}{dx} d\tau \quad (XI-1)$$

где D — коэффициент диффузии данного иона;
 C — концентрация данного иона.

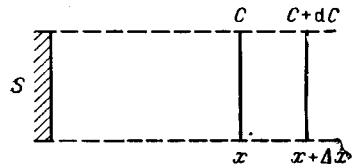
Сила тока в этих условиях описывается уравнением

$$I = ZF \frac{dN}{d\tau} = nFSD \frac{dC}{dx} \quad (XI-2)$$

Последний член этого уравнения связан с уравнением изменения концентрации во времени уравнением второго закона Фика

$$\frac{dC}{d\tau} = D \frac{d^2C}{dx^2} \quad (XI-3)$$

Решая дифференциальное уравнение (XI-3) при граничных условиях $\tau = 0$, $Cx\tau = C$ и $\tau > 0$, $Cx\tau = 0$, т. е. для момента, когда на электроде концентрация исследуемого иона оказывается равной нулю (происходит полное восстановление всех ионов, поступающих в приэлектродный слой), получаем уравнение для предельного тока:



$$I_{\text{пред}} = ZFSD^{1/2} \frac{C}{\sqrt{\pi\tau}} \quad (XI-4)$$

Рис. XI-3. Схема диффузионного процесса.

На ртутном капляющем электроде создаются значительно более сложные условия диффузии. В этом случае происходит не только диффузия, но и движение поверхностного слоя ртути в результате роста капли навстречу диффундирующим ионам. Второй закон Фика в этом случае выражается уравнением:

$$\frac{dC}{d\tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{2}{3} \frac{x}{\tau} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (XI-5)$$

Решая это уравнение при тех же граничных условиях и связывая поверхность капли с ее массой m и временем образования τ , получаем уравнение Ильковича.

Для ртутного капельного электрода уравнение диффузионного тока (уравнение Ильковича) имеет вид:

$$I_{\text{пред}} = 0,732ZFCD^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6} \quad (XI-6)$$

Учитывая, что гальванометр вследствие своей инерционности показывает не значение самого предельного тока, а только $6/7$ его, и подставляя значение F , получаем:

$$I_{\text{пред}} = I_d = 605ZCD^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6} \quad (XI-7)$$

где I_d — сила диффузионного тока, мкА (микроампер — 10^{-6} А);
 Z — валентность восстанавливаемого иона;
 C — концентрация, ммоль/л;
 D — коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$;
 m — масса ртути, вытекающей из капилляра за 1 с, мг;
 τ — время образования капли, с.

В уравнении Ильковича наиболее трудно определяемой величиной является коэффициент диффузии D . Его значение зависит не только от природы диффундирующего иона, но и от присутствия в растворе посторонних электролитов, а также и от других факторов.

Значения коэффициентов диффузии, вычисленные на основании электрохимических данных и проверенные поляррографическим путем, приведены ниже:

Ион	H ⁺	Tl ⁺	K ⁺	Pb ²⁺	<u>Cd²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺</u>
D · 10 ⁵	9.34	2.00	1.98	0.98	0.72 0.69
Ион	OH ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	[Fe (CN) ₆] ³⁻
D · 10 ⁵	5.23	2.03	1.92	1.08	0.89

В зависимости от среды коэффициенты диффузии могут изменяться в довольно широких пределах.

Приведем, например, коэффициенты диффузии иона Cu^{2+} :

Раствор	$D \cdot 10^5$
Нейтральный	0,714
Хлористоводородный	0,733
Аммиачный	0,885

В уравнении Ильковича (XI-6) можно отметить несколько членов, зависящих от определенных факторов. Члены Z и D зависят от природы восстанавливаемого иона, члены m и τ от свойств применяемого электрода и, наконец, в некоторых случаях в уравнение диффузионного тока входит член, характеризующий условия снятия полярграммы. Таким образом, уравнение диффузионного тока для любых условий и электродов можно представить выражением

$$I_d = K_1 K_2 K_3 C \quad (XI-8)$$

где K_1 — член, характеризующий свойства поляррографируемого иона;
 K_2 — член, характеризующий свойства электрода;
 K_3 — член, характеризующий условия снятия полярграммы.

Например, для амальгамированного вращающегося ртутного капельного электрода уравнение диффузионного тока имеет вид

$$I_d = 1714ZD^{1/2}(m\tau)^{1/2}u_0^{1/2}C \quad (XI-9)$$

где u_0 — линейная скорость движения раствора на поверхности электрода.

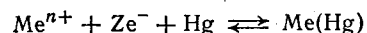
Для платинового вращающегося микродискового электрода это уравнение принимает вид:

$$I_d = 0,62 F Z D^{2/3} \omega^{1/2} S \nu^{-1/6} C \quad (XI-10)$$

где S — площадь электрода;
 ω — число оборотов в секунду;
 ν — вязкость раствора.

В формулах (XI-9) и (XI-10) члены Z и D составляют коэффициент K_1 , члены m и $\omega S - K_2$, а u_0 и $\nu - K_3$.

Уравнение полярографической волны. Очень важным в полярографическом анализе является уравнение полярографической волны, связывающее наложенное напряжение (потенциал электрода) с силой проходящего тока. Применяя уравнение Нернста к обратимому электрохимическому процессу, происходящему на электроде:



получаем

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2,3ZF} \lg \frac{C_{\text{Вос}}}{C_{\text{Ок}}} = E^{\circ} - \frac{RT}{2,3ZF} \lg \frac{C_a^{\circ}}{C_s^{\circ}} \quad (XI-11)$$

где C_a° и C_s° — концентрации элемента соответственно в амальгаме и приэлектродном слое.

Условно считаем, что активности иона в растворе и металла в амальгаме равны. Для любого момента съемки, т. е. для любой точки полярографической кривой, можно концентрации связать с силой проходящего тока. При этом сила тока будет соответственно пропорциональна концентрации восстановившегося иона

$$I = K_s (C_s - C_s^{\circ}) = K_a C_a^{\circ} \quad (XI-12)$$

где C_s — концентрация иона во всем объеме раствора.

Для предельного тока, когда все диффундирующие ионы восстанавливаются, очевидно:

$$I_d = K_s C_s$$

Комбинируя последние два уравнения, получаем

$$I = I_d - K_s C_s^{\circ} \quad \text{и} \quad C_s^{\circ} = \frac{I_d - I}{K_s}$$

Подставляя эти значения в уравнение Нернста, получаем

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2,3ZF} \lg \frac{\frac{I}{K_a}}{\frac{I_d - I}{K_s}} = E^{\circ} - \frac{RT}{2,3ZF} \lg \frac{K_s}{K_a} - \frac{RT}{2,3ZF} \lg \frac{I}{I_d - I} \quad (XI-13)$$

для середины волны, когда $I = 1/2 I_d$:

$$\lg \frac{I}{I_d - I} = 0 \quad \text{и} \quad E_{1/2} = E^{\circ} - \frac{RT}{2,3ZF} \lg \frac{K_s}{K_a}$$

Комбинируя эти два уравнения, получаем уравнение полярографической волны Гейровского — Ильковича:

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{2,3ZF} \lg \frac{I}{I_d - I} \quad (XI-14)$$

где E — потенциал в любой точке полярографической волны;
 $E_{1/2}$ — сила тока в этой точке;
 I — потенциал полу волны;
 I_d — предельный диффузионный ток.

При более точном выводе с учетом активностей в конечном счете приходим к тому же уравнению. Для необратимых процессов (например, если восстанавливающийся металл нерастворим в ртути или материале электрода) при восстановлении на твердых электродах таким же путем получаем уравнение

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{2,3ZF} \lg (I_d - I) \quad (XI-15)$$

в котором $E_{1/2}$, однако, величина не постоянная, а зависящая от концентрации

$$E_{1/2} = E^{\circ} + \frac{RT}{2,3ZF} \lg \frac{C_s}{2} \quad (XI-16)$$

Для необратимых процессов, осложненных химической реакцией, происходящей в растворе, формула Гейровского — Ильковича принимает вид

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{2,3\alpha ZF} \lg \frac{I}{I_d - I} \quad (XI-17)$$

где α — коэффициент, характеризующий степень необратимости процесса.

В приведенных выше выражениях член $RT/2,3F$ при 18°C равен 0,058. Этим коэффициентом мы и будем пользоваться впоследствии.

Качественный полярографический анализ. Природа восстанавливающегося иона характеризуется потенциалом его полу волны. Как видно из изложенного выше, для обратимых процессов это величина постоянная, зависящая от природы иона.

Потенциалом полу волны называется потенциал середины полярографической волны, не зависящий от концентрации восстанавливаемого иона, а зависящий только от его природы.

Точное определение потенциала полу волны проводят обычно не по вольт-амперной кривой, а расчетным путем. Для этого на участке образования полярографической волны определяют при разных потенциалах силу диффузионного тока I , вычисляют

затем отношение $I/(I_d - I)$ и его логарифм (I_d — сила максимального диффузионного тока). Вполне понятно, что при потенциале полуволны, когда $I = (I_d/2)$, это отношение оказывается равным единице, а его логарифм равен нулю. Строя график $\lg I/(I_d - I) - E$, получаем значение $E_{1/2}$ как пересечение полученной прямой с осью E (рис. XI-4). Наклон этой прямой определяется валентностью восстанавливаемого иона. Величина, обратная тангенсу угла наклона, равна при 18 °C:

Для одновалентных ионов . . . 0,059
 Для двухвалентных ионов . . . 0,029
 Для трехвалентных ионов . . . 0,020

При других температурах надо вводить соответствующую поправку.

Для случая, приведенного на рис. (XI-4), величина, обратная тангенсу угла наклона прямой, равна $(0,0298/1) 0,0298$, что указывает на восстановление двухвалентного иона

Эти значения соблюдаются только для обратимых процессов восстановления или окисления. Для необратимых электродных процессов эти значения больше приведенных.

Значение потенциалов полуволн служат для качественной характеристики ионов, имеющих в растворе. Таким образом, качественный полярографический анализ основан на определении потенциалов полуволн.

Потенциалы полуволн сильно зависят от среды. Например, для свинца потенциал полуволн равен:

В нейтральной среде	-0,40 В
В уксусной среде	-0,60 В
В цианидной среде	-0,73 В

Этим сдвигом потенциалов широко пользуются для раздельного определения ионов. Например, в нейтральной среде потенциалы полуволн у цинка и никеля почти совпадают: для цинка $E_{1/2} = -0,97$ В; для никеля $E_{1/2} = -1,10$ В, поэтому определение их полярографическим путем при совместном присутствии невозможно. В аммиачной среде потенциалы полуволн изменяются: для цинка $E_{1/2} = -1,36$ В, для никеля $E_{1/2} = -1,02$ В, и разделение этих ионов становится вполне возможным.

По этой же причине невозможно определение при совместном присутствии и ряда других катионов. Например, свинца

($E_{1/2} = -0,40$ В), олова ($E_{1/2} = -0,47$ В) и таллия ($E_{1/2} = -0,48$ В); марганца ($E_{1/2} = -1,50$ В), алюминия ($E_{1/2} = 1,70$ В) и водорода ($E_{1/2} = -1,60$ В).

При использовании твердых электродов указанные выше соотношения соблюдаются не всегда. Для них значение потенциала полуволны не является постоянным и с изменением концентрации происходит сдвиг его. В координатах $E - \lg I/(I_d - I)$ величина, обратная тангенсу угла наклона спрямленного участка, очень часто превышает приведенные выше значения. Поэтому применение твердых электродов для целей качественного анализа затруднительно и их применяют в основном для количественного анализа.

Количественный полярографический анализ. В основе количественных полярографических определений лежит выведенное выше уравнение Ильковича:

$$I_d = 605 Z D^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} C$$

Определив значение диффузионного тока I_d , характеристику капилляра $m^{2/3} \tau^{1/6}$ и подставив значение D , взятое из таблиц, можно рассчитать концентрацию определяемого иона по уравнению

$$C = \frac{I_d}{605 Z D^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6}} \quad (\text{XI-18})$$

К сожалению, коэффициенты диффузии применительно к условиям полярографического метода определены для сравнительно небольшого числа ионов.

Если высота столба ртути в капилляре изменяется, то при этом изменяются масса вытекающей ртути и период капания. Следовательно, в соответствии с уравнением (XI-18) должна изменяться зависимость диффузионного тока от концентрации. Математически зависимость диффузионного тока от высоты столба ртути выражается уравнением

$$I_d = K \sqrt{h} \quad (\text{XI-19})$$

где h — высота столба ртути над капилляром.

На значение диффузионного тока оказывает влияние температура: из величин, входящих в уравнение Ильковича, от температуры зависят D , m и τ . Температурный коэффициент диффузионного тока невелик (порядка 1,7% на 1 градус). Но чтобы ошибка при определении диффузионного тока в количественном анализе не превышала 1%, необходимо поддерживать температуру, при которой проводится опыт, постоянной с точностью $\pm 0,5$ °C.

Для какого-либо определенного иона и капилляра с постоянными значениями m и τ все коэффициенты уравнения

Ильковича будут постоянны, поэтому уравнение (XI-19) может быть упрощено

$$I_d = KC$$

где

$$K = 605ZD^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6} \quad (XI-20)$$

Это уравнение лежит в основе наиболее распространенного метода полярографического анализа — метода калибровочного графика. Строя графики зависимости между I_d и C , можно определить концентрацию в зависимости от величины диффузионного тока, выражаемого

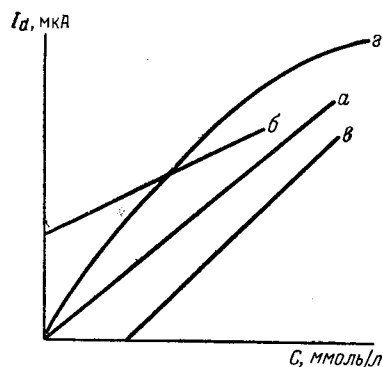


Рис. XI-5. Типы калибровочных кривых.

обычно в микроамперах в условных единицах — деления шкалы гальванометра или в единицах измерения высоты волны (мм).

При нормальных условиях полярографирования калибровочный график выражает прямую пропорциональность между I_d и C и начинается от начала координат (рис. XI-5, прямая а).

В некоторых случаях наблюдаются отклонения от прямой пропорциональности. Прямые, пересекающие ось ординат (рис. XI-5, прямая б), получают обычно в тех случаях,

когда на волну определяемого иона накладывается волна какого-то вещества, восстанавливающегося при более положительном значении потенциала. Наиболее часто таким веществом является кислород, растворенный в полярографируемом растворе. После удаления мешающего вещества в большинстве случаев получают прямую пропорциональность. Калибровочные прямые, пересекающие ось концентрации (рис. XI-5, прямая в), получаются, когда имеются нарушения прямой пропорциональности в области малых концентраций определяемого вещества. При полярографировании веществ, взятых в больших концентрациях, часто наблюдаются отклонения от прямой пропорциональности в сторону уменьшения диффузионных токов (рис. XI-5, кривая г). Это может быть связано с тем, что при высоких концентрациях восстанавливающегося вещества сила диффузионного тока будет зависеть не только от скорости диффузии, но и от скорости восстановления вещества на катоде.

В случае обнаружения отклонений от прямой пропорциональности всегда следует выяснить причины этого отклонения и по возможности устранить их. Если причины, нарушающие

прямую пропорциональность, постоянны, то в практической работе пользоваться такими калибровочными графиками можно. Уравнение калибровочного графика соответствует формуле (XI-8): $I_d = K_1 K_2 K_3 C$.

В некоторых случаях эти коэффициенты могут быть определены теоретически [см. формулы (XI-7), (XI-9) и (XI-10)], но в большинстве случаев их рассчитать нельзя и приходится применять общую формулу

$$I_d = KC \quad (XI-21)$$

где K — коэффициент, постоянный при данных условиях полярографирования и зависящий от природы восстанавливаемого иона.

Очень часто в количественном полярографическом методе используется метод стандартов. Он заключается в том, что наряду со снятием полярограммы исследуемого раствора с тем же капилляром и в тех же условиях снимают полярограмму раствора, содержащего определенную концентрацию $C_{ст}$ определяемого иона. В этом случае можно составить два уравнения

$$I_x = KC_x \quad \text{и} \quad I_{ст} = KC_{ст}$$

отсюда

$$C_x = C_{ст} \frac{I_x}{I_{ст}} \quad (XI-22)$$

где I_x — предельный диффузионный ток для анализируемого раствора.

Такое определение может быть использовано только в том случае, если известно, что между концентрацией и силой диффузионного тока существует прямая пропорциональность. Если же прямая пропорциональность отсутствует, то необходимо снять полярограммы двух стандартных растворов, одного с концентрацией больше, чем у исследуемого ($C_2 - I_2$), а второго — меньше ($C_1 - I_1$). Чем ближе концентрации стандартных растворов к исследуемому, тем меньше ошибка определения. В этом случае легко вывести уравнение для определения неизвестной концентрации

$$C_x = C_1 + \frac{I_x - I_1}{I_2 - I_1} (C_2 - C_1) \quad (XI-23)$$

В полярографическом анализе применяют также метод добавок. В этом методе после определения диффузионного тока исследуемого иона к раствору добавляют определенный объем стандартного раствора, содержащего определяемый ион. Если для исследуемого иона диффузионный ток I_x , концентрация иона в растворе C_x , объем раствора V_x , объем стандартного раствора $V_{ст}$, его концентрация $C_{ст}$, сила диффузионного тока после добавления стандартного раствора I' , то при соблюдении

прямой пропорциональности можно составить уравнение:

$$C_x = \frac{C_{ст}}{\frac{I' (V_{ст} + V_x)}{I_x V_{ст}} - \frac{V_x}{V_{ст}}} \quad (XI-24)$$

Для удобства расчетов часто принимают соотношения $(V_{ст} + V_x)/V_{ст}$ равными 20, 10, 5 и т. д. Если, например, $V_x = 9$, а $V_{ст} = 1$, то $(V_x/V_{ст}) = 9$, при этом формула упрощается:

$$C_x = \frac{C_{ст}}{10 \frac{I'}{I_x} - 9}$$

Каждый из описанных методов обладает своими преимуществами и недостатками.

Расчетный метод полярографирования, в принципе, универсален. Однако отсутствие данных для коэффициентов диффузии в условиях полярографирования ограничивает его применение.

Метод стандартов очень удобен для одиночных определений. Он может применяться в любых условиях, даже при отсутствии прямолинейной зависимости между концентрацией и диффузионным током. Недостатком его является необходимость снятия двух или трех полярограмм в строго одинаковых условиях.

При работе по методу добавок снимают две полярограммы, расчеты в нем несколько сложны, но результаты определения не зависят от условий работы капилляра. Этот метод требует прямой пропорциональности между C и I_d , что, как упоминалось выше, соблюдается не всегда.

Метод калибровочных графиков не требует соблюдения прямой пропорциональности и может быть применен в сравнительно широком интервале концентраций. Недостатками его являются необходимость строгой стандартизации работы электрода, соблюдение постоянной среды при проведении полярографических определений и необходимость построения новой калибровочной кривой при изменении условий определения.

Из описанных методов для одиночных определений наиболее удобны метод добавок и метод стандартов, а для массовых определений метод калибровочных графиков.

Полярограммы могут быть искажены, если, как упоминалось выше, измеряемый ток диффузионный, но складывается из нескольких видов тока. Рассмотрим подробнее эти токи и пути их устранения.

Конденсаторный ток. К явлениям, искажающим полярограммы и затрудняющим полярографирование, относится протекание через ячейку конденсаторного тока. Прилагаемое к капле напряжение поляризует ртутную каплю. Чтобы зарядить каплю до определенного потенциала, необходимо подвести некоторое

количество электричества, расходуемое на создание двойного электрического слоя на границе капельный электрод — раствор (см. гл. VII). Ртутную каплю с двойным слоем можно рассматривать как конденсатор, ток, необходимый для заряжения его, не связан с электродными реакциями. Поэтому такой ток называют — *конденсаторным, емкостным или нефарадеевским*.

Для постоянной поверхности — стационарных электродов — конденсаторный ток ничтожно мал, так как поверхность заряжается только один раз. Для капающего электрода ток расходуется на заряжение поверхности каждой капли и значение его может быть довольно высоким.

Чем больше потенциал, наложенный на каплю, тем больше сила конденсаторного тока. На полярограмме конденсаторный ток вызывает вместо нормальных горизонтальных участков более или менее наклонные участки (рис. XI-6).

При большом конденсаторном токе восстановлению какого-либо катиона соответствует обычно нечеткий перегиб полярограммы. Определение высоты волны на такой полярограмме очень затруднено.

В момент максимальной величины капли этот ток становится стабильным, и поэтому в ряде случаев в полярографии используют именно этот момент. При помощи специальных устройств конденсаторный ток может быть сведен почти к нулю.

Миграционный ток. Поступление ионов к электроду может происходить не только в результате диффузии, но и под влиянием наложенного электрического поля — электрическое мигрирование ионов. Это дополнительное движение ионов затрудняет вывод количественных закономерностей при полярографическом анализе, и поэтому миграцию ионов приходится уменьшать. Уменьшение миграционного движения ионов может быть осуществлено добавкой в раствор значительного избытка посторонних индифферентных ионов, которые восстанавливаются при более отрицательных потенциалах, чем определяемый ион, и поэтому не мешают процессу полярографирования.

В качестве индифферентных электролитов, или, как их называют, *фонов*, в полярографии особенно удобно применять соли, катионами которых являются ионы щелочных и щелочноземельных металлов, а анионами — перхлорат-, сульфат-, хлорат- и сульфид-ионы. Такие соли позволяют исследовать процессы поляризации в широкой области потенциалов: в перхлоратах

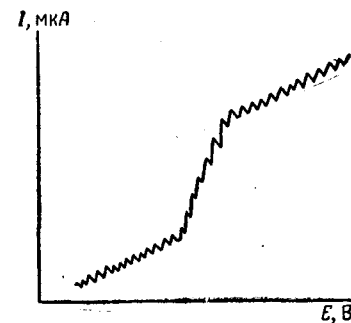


Рис. XI-6. Влияние конденсаторного тока на полярографическую кривую.

щелочных металлов от 0,4 до $-2,0$ В, если же вместо катионов щелочных металлов применять катионы тетраалкиламмония, то до $-2,6$ В. На таких фонах, например, можно определять щелочные металлы, обладающие сильно отрицательным потенциалом восстановления.

В качестве фонов широко применяют различные органические комплексообразователи. Например, для определения золота удобным фоном оказался виннокислый этилендиамин, на фоне которого золото восстанавливается при потенциале $-0,02$ В, медь при $-0,25$, висмут при $-0,2$ В.

Ток максимума. В некоторых случаях вместо нормальной полярографической кривой, имеющей форму ступени, получается

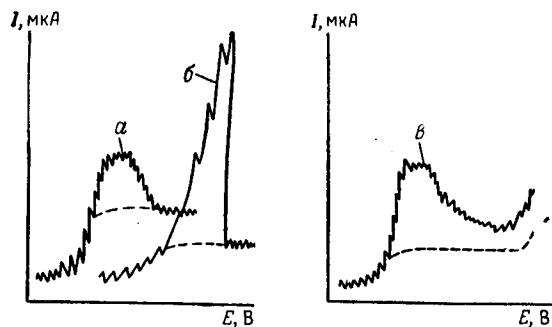


Рис. XI-7. Максимумы на полярографических кривых.

кривая с максимумом вследствие того, что в некотором интервале напряжения возникает ток, значительно превышающий ток диффузии. При дальнейшем повышении потенциала ток более или менее резко уменьшается (рис. XI-7, кривые *a* и *б*), иногда достигая предельного диффузионного тока (пунктир на рис. XI-7). Однако очень часто переход максимального тока к диффузионному току происходит постепенно, и тогда определение высоты полярографической волны становится очень затруднительным (рис. XI-7, кривая *в*).

В этом случае количественный полярографический анализ становится почти невозможным. Наиболее полно объясняет явление максимума теория академика Фрумкина. Согласно этой теории, причиной возникновения максимумов является движение поверхности ртутной капли, происходящее под влиянием разницы поверхностных натяжений. Связь между потенциалом и поверхностным натяжением описывается электрокапиллярной кривой. До максимума электрокапиллярной кривой с повышением напряжения поверхностное натяжение возрастает — возрастающий участок кривой, а за ним падает — нисходящий участок кривой.

Между вершиной капли и ее основанием всегда существует некоторая разность потенциалов (поляризация) и разность поверхностных натяжений. Потенциал у вершины капли всегда меньше потенциала у основания и под влиянием этой разницы ртуть движется от вершины к основанию, этот процесс отображается участком восходящей ветви электрокапиллярной кривой (рис. XI-8, *a*). Когда поверхностное натяжение у основания капли оказывается больше, чем у вершины ее, движение поверхности ртути происходит в обратном направлении, что отображается нисходящим участком электрокапиллярной кривой (рис. XI-8, *б*). Это движение поверхности вызывает дополнительное перемешивание раствора и увеличение доставки восстанавливаемого вещества к катоду, а следовательно, и увеличение тока.

Движение ртутной капли, возникающее под влиянием неравномерной ее поляризации, обуславливает максимум *первого рода*. Эти максимумы появляются в отсутствие поверхностно-активных веществ на фоне слабо концентрированных электролитов и имеют форму пика (рис. XI-9, *a*). Максимумы первого рода наблюдаются обычно в узкой области потенциалов.

Движение внутри самой ртутной капли, вызываемое процессом вытекания ртути из капилляра (рис. XI-8, *в*), также вызывает перемешивание раствора и возникновение максимума на вольт-амперной кривой. Этот максимум, проявляющийся в концентрированных растворах, при работе с быстро капающими капиллярами имеет более сглаженную форму (рис. XI-9, *б*) и проявляется при всех потенциалах. Такой максимум называется максимумом *второго рода*.

При проведении полярографического анализа максимумы на кривых затрудняют их расшифровку и не позволяют правильно определять силу диффузионного тока. Поэтому при снятии программ максимумы необходимо устранять.

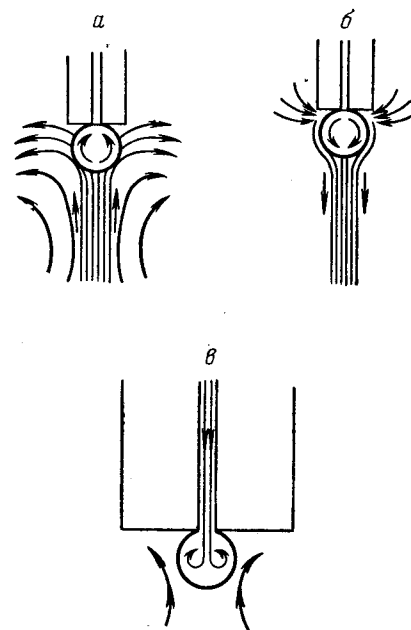


Рис. XI-8. Движение раствора и ртути:

a, *б* — под действием разности поверхностных натяжений; *в* — под действием вытекания ртути.

Максимумы как первого, так и второго рода могут быть уничтожены добавкой поверхностно-активных веществ, тормозящих движение поверхности ртути. В качестве таких веществ применяются: желатин, агар-агар, столярный клей и др. На рис. XI-10

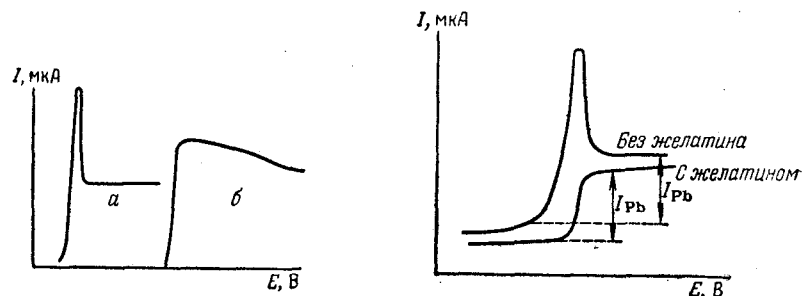


Рис. XI-9. Максимумы первого (а) и второго (б) рода на полярографических кривых.

Рис. XI-10. Уничтожение максимума на полярографической кривой добавкой желатина.

изображена полярографическая кривая раствора соли свинца на фоне нитрата калия до и после добавки желатина. Как видим, без желатина на полярографической кривой свинца появляется ясно выраженный максимум, и определение высоты волны свинца становится менее точным. Поэтому при полярографировании всегда добавляют поверхностно-активные вещества.

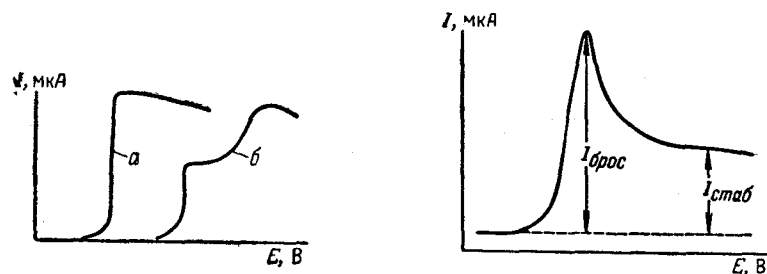


Рис. XI-11. Ложные волны на полярографических кривых.

Рис. XI-12. Максимум третьего рода на твердом электроде.

Однако добавка поверхностно-активных веществ при подавлении максимумов второго рода может вызывать на вольт-амперной кривой образование ложных волн, затрудняющих расшифровку полярограмм. На рис. XI-11 приведена полярографическая кривая (а) раствора, содержащего Cd^{2+} -ионы на фоне KCl , обладающая максимумом второго рода, и полярографическая кривая (б) того же раствора в присутствии следов органических поверхностно-активных веществ. На кривой б ясно

видна вторая — ложная — волна, не связанная с каким-либо электрохимическим процессом восстановления. Способность органических поверхностно-активных веществ понижать максимумы второго рода использована для определения следов этих веществ в растворах.

На неподвижных твердых электродах могут быть обнаружены максимумы *третьего* и *четвертого* рода. Максимум третьего рода связан со скоростью наложения напряжения на электрод и возникает при больших скоростях наложения напряжения. Вид этого максимума (рис. XI-12) аналогичен максимуму первого рода, но он не подавляется поверхностно-активными веществами. Возникновение этого максимума может быть объяснено следующим образом. Сила диффузионного тока на неподвижном электроде может быть определена по формуле

$$I_d = ZFDS \frac{C}{\delta} \quad (\text{XI-25})$$

где Z — валентность восстанавливающегося иона;
 F — число Фарадея;
 D — коэффициент диффузии;
 S — площадь электрода;
 C — концентрация восстанавливающегося иона;
 δ — толщина диффузионного слоя.

В начале выделения иона на электроде толщина диффузионного слоя очень мала, и поэтому возникающий диффузионный так называемый *бросковый ток* ($I_{\text{брос}}$) велик. При дальнейшем повышении напряжения во времени в диффузию вовлекаются новые соседние слои жидкости, толщина диффузионного слоя увеличивается, а сила диффузионного тока уменьшается. Это отражается на полярограмме в виде уменьшения максимума. Наконец, диффузионный слой достигает таких размеров, когда в результате конвекционного перемешивания жидкости дальнейшее изменение концентрации на краю диффузионного слоя прекращается, диффузионный слой стабилизируется и вместе с этим достигает стабильного значения и диффузионный ток ($I_{\text{стаб}}$).

Уменьшение скорости наложения напряжения приводит к уменьшению броскового тока, но стабильный ток остается неизменным. На рис. XI-13 показано изменение характера полярограммы при изменении скорости наложения напряжения.

При большой скорости наложения напряжения (кривая 1) бросковый — максимальный ток наибольший, при медленном наложении напряжения (кривая 3) максимум третьего рода на полярографической кривой исчезает и кривая принимает нормальную форму. Для промежуточных скоростей наложения

напряжения (кривая 2) максимум на кривой по сравнению с максимумом кривой 1 уменьшается.

Четвертый вид максимума, который правильнее следовало бы называть минимумом, связан с явлением осаждения или адсорбции восстановленного вещества на электроде. В этом случае после осаждения вещества на электроде часть реакционной поверхности электрода уменьшается и диффузионный ток падает, не достигая того значения, которое он имел бы при неизменной поверхности электрода. При дальнейшем увеличении напряжения

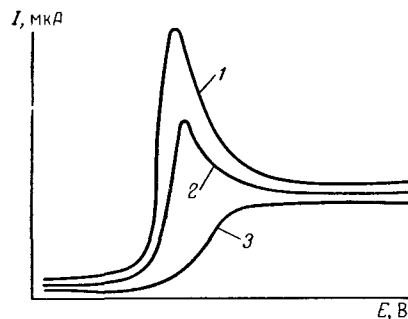


Рис. XI-13. Зависимость максимума третьего рода от скорости наложения потенциала.

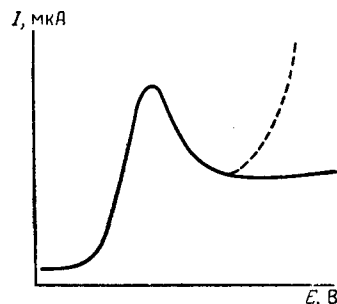


Рис. XI-14. Максимум четвертого рода.

соотношение между активной и неактивной поверхностями электрода стабилизируется и диффузионный ток достигает постоянного значения, а иногда и начинает расти, проходя через некоторый минимум. Такой ход полярографической кривой изображен на рис. XI-14.

Два последних типа максимумов не подавляются поверхностно-активными веществами.

В некоторых случаях токи максимума используются для определения концентрации поверхностно-активных веществ. В этом случае измеряют максимум (очень часто в качестве вещества, дающего полярограмму с максимумом, применяют растворенный кислород), а затем добавляют в раствор исследуемое поверхностно-активное вещество. Максимум снижается, и в определенном интервале концентраций снижение максимума $\Delta I_{\text{макс}}$ будет пропорционально концентрации поверхностно-активного вещества:

$$\Delta I_{\text{макс}} = KC_{\text{пав}} \quad (\text{XI-26})$$

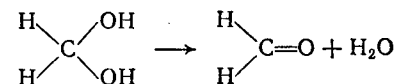
Кинетический ток. До сих пор мы говорили об электродных процессах, в которых сила тока определяется скоростью диффузии. Однако существует много электродных процессов, в которых сила тока определяется химическими реакциями, проте-

кающими вблизи поверхности электрода. Такие токи называются *кинетическими*. К ним относятся токи, возникающие при восстановлении не самого растворенного вещества, которое электрохимически неактивно, а активной формы, возникающей в результате химической реакции. Кинетический ток может также возникнуть, если продукт электрохимической реакции взаимодействует с каким-либо компонентом раствора, превращаясь снова в электроактивную форму. В этом случае сила тока будет зависеть не столько от скорости диффузии, сколько от скорости химической реакции в приэлектродном слое.

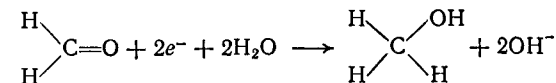
В некоторых случаях на полярограммах наблюдаются при различных потенциалах волны восстановления недиссоциированных молекул (кислоты, комплексы) и волна восстановления иона. При этом волна восстановления иона зависит в основном от скорости диссоциации.

Например, формальдегид в растворе находится в виде неактивной гидратированной формы. В приэлектродном слое в результате процесса дегидратации образуется электрохимически активная альдегидная форма, которая и восстанавливается. Таким образом, в приэлектродном слое происходят два процесса — химический и электрохимический:

химический



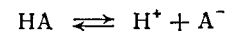
электрохимический



Образующийся при электрохимической реакции гидроксильный ион катализирует реакцию дегидратации, в результате чего ток возрастает не пропорционально количеству диффундирующих к электроду гидратированных молекул и возникает *кинетический ток*.

При полярографировании некоторых органических кислот при изменении pH наблюдается раздвоение полярографической волны. Первая ее часть при более положительных потенциалах относится к восстановлению недиссоциированной молекулы кислоты, вторая волна при более отрицательных потенциалах — к восстановлению аниона. Таким образом, в приэлектродном слое наблюдаем одну химическую и две электрохимические реакции:

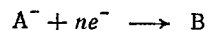
химическая



1-ая электрохимическая

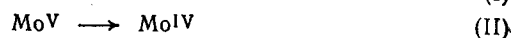


2-ая электрохимическая

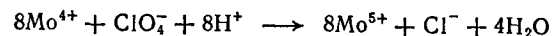


Восстановление недиссоциированных молекул HA приводит к нарушению химической реакции и сдвигу ее влево в сторону образования HA и уменьшения концентрации A^- . Таким образом, волна аниона будет зависеть от скорости этой химической реакции — будет иметь кинетический характер.

Например, молибден на фоне серной кислоты дает на вольт-амперной кривой ряд не очень четких волн, соответствующих процессам восстановления:



В присутствии хлорной кислоты сильно увеличивается вторая волна. Это объясняется тем, что в приэлектродном диффузионном слое происходит реакция



Образовавшиеся ионы молибдена (V) снова восстанавливаются на катоде; при этом увеличивается высота волны. Подобный же процесс наблюдается для некоторых органических веществ. В отличие от диффузионных токов значения кинетических токов сложно зависят от концентраций. Последнее обстоятельство несколько затрудняет их использование для аналитических целей. Однако многие из них с успехом применяются для решения ряда аналитических вопросов. Например, возникновение кинетических токов используется для определения тысячных и десятитысячных долей процента молибдена в различных минералах.

В практике полярографического анализа используют и каталитические токи водорода.

Перенапряжение, наблюдаемое на ртутном электроде при выделении водорода, можно снизить добавлением некоторых веществ, ускоряющих процесс выделения водорода. Например, добавление незначительных количеств веществ, содержащих сульфгидрильные или дисульфидные группы (цистеин, цистин, глутатион, тиогликолевая кислота и др.), к раствору солей кобальта в присутствии аммиачного буфера снижает перенапряжение водорода и приводит к образованию каталитической волны водорода при потенциале $-1,3$ В вместо $-1,8$ В. По своему

виду каталитической волна сходна с диффузионной. Высота каталитической волны зависит не только от концентрации ионов водорода, но и от концентрации катализатора. Это открывает возможность определения концентрации катализатора по каталитической волне водорода.

Влияние других ионов. При полярографическом методе анализа отдельно можно определять только ионы с достаточно сильно отличающимися потенциалами полуволн. Разрешающая способность полярографии — минимальная разность потенциалов полуволн или пиков, при которой они наблюдаются отдельно, сильно зависит от метода. В классической полярографии она составляет около $100-150$ мВ, в переменноточковых методах, описанных ниже, $30-50$ мВ. Кроме этого, ионы, восстанавливающиеся при более положительных потенциалах, даже не совпадающих с потенциалом полуволны исследуемого иона, способны искажать полярографическую волну определяемого иона, меняя ее высоту. Особенно сказывается это, если концентрация мешающих ионов больше, чем концентрация определяемого иона.

Например, в растворах сталей, содержащих большие количества трехвалентного железа ($E_{1/2} = -0,12$ В), почти невозможно определить какие бы то ни было другие ионы, так как по сравнению с большой волной железа волны всех остальных катионов ничтожно малы. Такое же влияние оказывает на полярографическое определение медь при анализе бронз, так как ее волна находится почти в начале полярографической кривой. В этих случаях приходится отделять мешающий элемент химическим путем. Это можно осуществить, например, действием осадителей. Так, железо при анализе стали отделяют аммиаком. Можно удалить мешающий элемент, связав его в комплекс, и таким образом сдвинуть потенциал восстановления в сторону более отрицательных значений. Можно также восстановить мешающий элемент до меньшей валентности, при которой потенциал восстановления более отрицателен. Например, в то время как определение Pb^{2+} , Sn^{2+} и др. невозможно в присутствии больших количеств трехвалентного железа ($E_{1/2} = -0,12$ В), эти элементы можно с успехом определить после восстановления железа до двухвалентного, для которого $E_{1/2} = -1,30$ В. Очень часто полярографическим определениям мешает кислород, почти всегда имеющийся в воде в растворенном виде и восстанавливающийся при $E_{1/2} = -0,2$ В (первая волна) и $E_{1/2} = -0,9$ В (вторая волна). На рис. XI-15 приведены полярограммы раствора соли никеля в присутствии кислорода (рис. XI-15, а) и в отсутствие кислорода (рис. XI-15, б).

Потенциал полуволны кислорода $E_{1/2} = -0,2$ В, следовательно, он восстанавливается значительно раньше многих других катионов и волна кислорода мешает определению этих катионов; поэтому кислород необходимо удалять из раствора. Для удале-

ния кислорода можно использовать длительное продувание водородом или азотом. Можно также удалять растворенный кислород химическим путем, добавляя небольшие количества сульфита натрия.

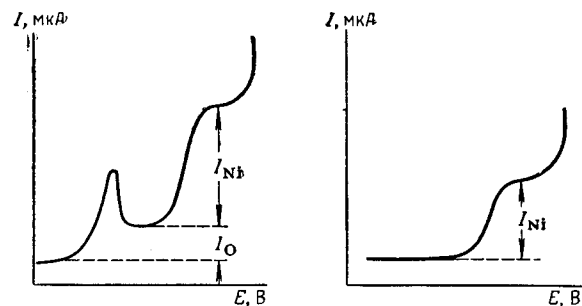


Рис. XI-15. Влияние кислорода на полярографическую кривую раствора соли никеля:
а — кислород присутствует; б — кислород отсутствует.

Определению могут мешать также различные катионы, присутствующие в растворе. Например, при определении свинца и никеля, потенциалы полуволн которых соответственно равны $-0,40$ В и $-1,10$ В, свинец будет восстанавливаться раньше. Если его концентрация не очень велика по сравнению с концентрацией никеля ($C_{Pb}:C_{Ni} < 5:1$), то полярограмма имеет вид, еще удобный для измерения тока никеля (рис. XI-16, а). Если

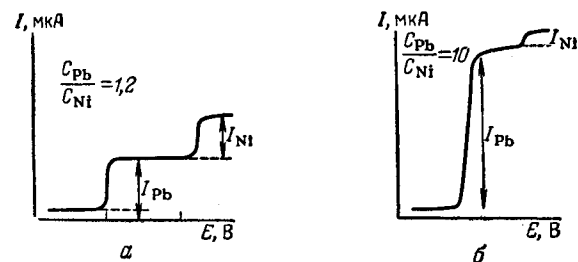


Рис. XI-16. Влияние диффузионного тока свинца на диффузионный ток никеля.

же концентрация свинца в растворе значительно больше, чем концентрация никеля, то получается полярограмма, на которой нельзя измерить ток никеля (рис. XI-16, б). При определении никеля большие количества свинца необходимо удалить химическим путем, переведя свинец в осадок, например в виде $PbSO_4$, или связав его в какой-либо комплекс, восстанавливающийся при потенциале, более отрицательном, чем потенциал восстановления никеля. Точно так же в кислых растворах нельзя опреде-

лять ионы, потенциал полуволны которых близок или ниже потенциала восстановления иона водорода.

Амперометрическое титрование. Особое место занимает метод амперометрического титрования, широко применяемый в аналитической практике.

Это титрование может быть проведено двумя путями: по спадающей волне или по возрастающей волне.

В первом случае к раствору, содержащему определяемый ион, добавляют раствор-осадитель, переводящий определяемый ион в осадок. Для этого на делителе напряжения полярографа

устанавливают напряжение, превышающее потенциал полуволны данного иона, гальванометр при этом показывает наличие тока — полярографическую волну. Если, не меняя напряжения, начать добавлять к раствору осадитель, концентрация определяемого иона и высота полярографической волны будут уменьшаться. После того как весь определяемый ион перейдет в осадок, дальнейшее добавление осадителя уже не будет вызывать уменьшения волны. Строя график зависимости показаний гальванометра от объема рабочего раствора, получаем характерную кривую (а), изображенную на рис. XI-17.

Точка перегиба соответствует точке эквивалентности титрования. Во втором случае к раствору, содержащему определяемый ион, добавляют рабочий раствор, содержащий ион, способный восстанавливаться на ртутном катоде и давать с определяемым ионом осадок. Так как титруемый раствор не содержит ионов, восстанавливающихся на капельном катоде при данном потенциале, высота полярографической волны будет постоянна, пока добавляемый ион не перестанет переходить в осадок. За точкой эквивалентности, когда в растворе появится избыток ионов рабочего раствора, способных восстанавливаться на катоде, ток начнет возрастать по мере увеличения объема рабочего раствора (рис. XI-17, кривая б).

Точка перегиба соответствует эквивалентному объему рабочего раствора. В некоторых случаях кривая титрования принимает более сложный вид, но определение точки эквивалентности может быть проведено достаточно просто и быстро.

Для амперометрического титрования в качестве рабочих растворов кроме растворов осадителей можно также применять и растворы окислителей. Некоторые окислители, например $KMnO_4$, способны восстанавливаться почти при нуле приложенного напряжения. При титровании такими растворами до тех

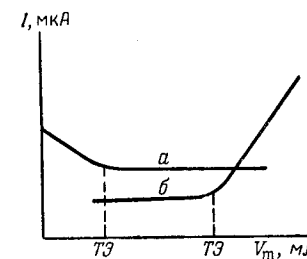


Рис. XI-17. Графики амперометрического титрования.

пор, пока в растворе будут находиться восстанавливающиеся вещества, высота полярографической волны будет равна нулю, а за точкой эквивалентности начнется увеличение волны, пропорциональное количеству добавленного окислителя. Строя график зависимости высоты волны от объема добавленного окислителя, получают кривую, аналогичную изображенной на рис. XI-17 (кривая б).

В практике амперометрического титрования применяют метод титрования с индикатором. Этот метод используют в тех случаях, когда ни титруемый ион, ни рабочий раствор не дают в условиях полярографирования волн или когда получение их по тем

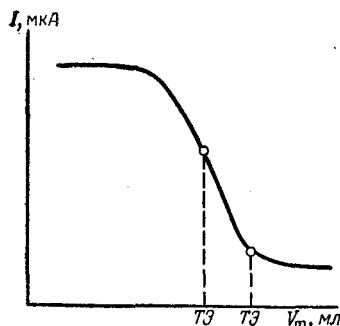


Рис. XI-18. Кривая амперометрического титрования с индикатором.

или другим причинам затруднительно. В этом случае к титруемому раствору добавляют индикатор, дающий полярографическую волну и реагирующий с рабочим раствором после того, как прореагирует определяемый ион. Например, ион алюминия восстанавливается при большом отрицательном потенциале ($E_{1/2} = -1,57$ В) и определение его как полярографическое, так и амперометрическое затруднительно. Ион фторида, способный реагировать с ионом алюминия, не восстанавливается полярографическим путем, и поэтому прямое титрование алюминия фторидом невозможно. В качестве индикатора при определении ионов алюминия, бериллия и некоторых других применяют трехвалентное железо. Комплексы бериллия, алюминия и других ионов с фторидом прочнее комплекса фторида с железом, и поэтому ион фтора будет реагировать с железом только после того, как в растворе не останется определяемых ионов. Поэтому при титровании, например, раствора соли алюминия фторидом в присутствии железа в начале титрования волна железа будет оставаться неизменной, и только когда весь алюминий свяжется в комплекс $[AlF]^{2+}$, начнет уменьшаться волна железа. Перегиб кривой соответствует точке эквивалентности. В некоторых случаях условно точка эквивалентности определяется как середина перегиба кривой титрования (рис. XI-18).

Метод титрования с индикатором открывает широкие возможности определения таких ионов, которые не могут быть определены прямым полярографическим методом или прямым амперометрическим титрованием.

При амперометрическом титровании не имеют значения потенциал восстановления определяемого иона, соблюдение про-

порциональности между высотой волны и концентрацией и другие свойства, соблюдение которых является обязательным при полярографическом анализе. В этом методе широко применяются твердые электроды, особенно вращающиеся, которые одновременно перемешивают раствор в процессе титрования.

Применение твердых электродов дает возможность широко использовать в амперометрии не только катодные волны восстановления, но и анодные волны окисления, использование которых ограничено при применении капельного ртутного электрода. Это ограничение связано с тем, что уже при потенциале $+0,4$ В начинается процесс анодного растворения ртути, сопровождающийся сильным возрастанием диффузионного тока. На твердых электродах это не наблюдается.

Для титрования в анодной области могут быть использованы некоторые неорганические вещества. Например, при потенциале $+1,0$ В для титрования $Cr_2O_7^{2-}$, VO_3^- можно использовать Fe^{2+} , при потенциале $+0,75$ В для титрования Ag^+ можно использовать I^- и так далее. Особый интерес представляет использование в качестве рабочих растворов для титрования ряда органических веществ (например, о-оксифинолина, купферона, дитиокарбамата и др.) по их волне анодного окисления*.

Описанные методы амперометрического титрования относятся к косвенным физико-химическим методам анализа, в которых высота полярографической волны является индикатором в процессе титрования. По сравнению с прямым методом полярографического анализа метод амперометрического титрования обладает тем преимуществом, что результаты его не зависят от характеристики капилляра, среды, присутствия посторонних ионов. Кроме этого, метод амперометрического титрования обычно более производительен, чем метод полярографического анализа.

В ряде случаев методом амперометрического титрования, особенно с индикатором, удается определить в растворе несколько ионов. Предположим какой-то органический реагент X реагирует с ионами А, В, С, причем ионы А и С полярографически не активны, а потенциал полуволны В меньше потенциала полуволны X. При этом между произведениями растворимости указанных соединений существует зависимость:

$$P_{AX} < P_{BX} < P_{CX}$$

Установив при титровании напряжение, соответствующее восстановлению В, получим предельный ток этого иона. При титровании сначала будет происходить образование AX и предельный ток В изменяться не будет (рис. XI-19, участок I). Когда А будет

* Сводка условий титрования ряда ионов приведена в книге Ю. Ю. Лурье «Справочник по аналитической химии», М. «Химия», 1971, см. с. 382—411 и в Справочнике химика, т. IV, М., «Химия», 1965, см. с. 473—480.

полностью оттитровано, начнется осаждение В, ток при этом будет уменьшаться почти до нуля (участок II на кривой титрования). Когда В будет оттитровано, начнется титрование С, но ток на этом участке кривой (III) изменяться не будет. Наконец, когда С будет оттитровано, избыток добавленного X будет восстанавливаться, давая участок IV на кривой титрования.

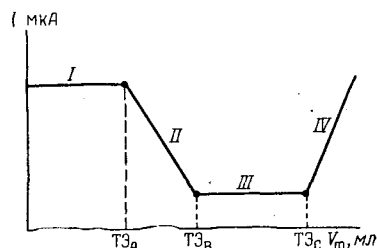


Рис. XI-19. Кривая амперометрического титрования нескольких ионов.

Если в анализируемом растворе присутствует такая пара ионов, у которой окисленная форма (Fe^{3+} , I, Ti^{IV}) способна восстанавливаться на катоде, а восстановленная форма (Fe^{2+} , I, Ti^{III}) способна окисляться на аноде, то при небольшом напряжении на электродах — до 100 мВ гальванометр будет показывать протекание тока в системе.

Для других необратимых систем, у которых только восстанавливается окисленная форма или окисляется восстановленная, как, например, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, тока обнаружить нельзя. Если в растворе обратимую систему $\text{I}_2 - 2\text{I}^-$ титровать необратимой системой $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, то возникший вначале ток (его, правда, нельзя назвать диффузионным) постепенно доходит в точке эквивалентности до нуля (отсюда и название титрования — до остановки тока). Кривая титрования аналогична кривой, приведенной на рис. XI-17, а. В других случаях получаем другие кривые титрования. Этот метод имеет большие перспективы развития вследствие простоты оборудования и быстроты выполнения.

Дифференциальный метод. В практике полярографического анализа применяют также метод дифференциального полярографирования. В этом случае полярографическую кривую строят в координатах $E - \Delta i / \Delta E$. На вертикальной оси откладывают не ток, а приращение его при изменении напряжения. На рис.

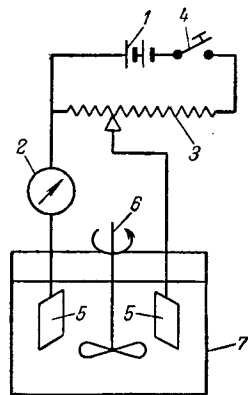


Рис. XI-20. Схема установки для титрования по внезапной остановке тока:

1 — аккумулятор; 2 — гальванометр; 3 — делитель напряжения; 4 — ключ; 5 — электроды; 6 — мешалка; 7 — сосуд.

XI-21, а на полярографической кривой отложены приращения силы тока на равных участках повышения напряжения, а на кривой б отложены эти приращения при данных напряжениях. Из рис. XI-21 видно, что на горизонтальных участках дифференциальной полярографической кривой производная равна нулю — приращение силы тока отсутствует; полярографическая волна представляется на дифференциальной кривой в виде пика. Положение пика и его высота характеризуют природу и концентрацию восстанавливающегося иона.

Математически количественную зависимость высоты пика от концентрации восстанавливающегося иона выражают уравнением

$$\left(\frac{\Delta i}{\Delta E} \right)_{\text{макс}} = 6050 Z^2 D^{1/2} m^{2/3} \tau^{-1/6} C \quad (\text{XI-27})$$

Дифференциальная кривая может быть построена по данным обычной полярографической кривой или получена непосредственно опытным путем. Для экспериментального получения дифференциальных кривых применяют установки с одним или двумя капиллярами. В установках с одним капилляром дифференцирование осуществляется при помощи включенного конденсатора или трансформатора.

Дифференциальный метод полярографирования обладает большей разрешающей способностью по сравнению с обычной полярографией.

Для количественной оценки полярографического определения двух близких по потенциалам полуволн ионов введено понятие разрешающей способности по амплитудам и потенциалам. Разрешающей способностью по амплитудам называют наибольшее отношение концентраций соседних компонентов, при котором малая концентрация определяется с заданной точностью, а разрешающей способностью по потенциалам — наименьший интервал между потенциалами полуволн соседних компонентов, при котором они еще разделяются.

Дифференциальный метод дает возможность различать волны, которые при обычной полярографии сливаются вместе. На рис. XI-22 приведены интегральная (а) и дифференциальная (б) полярограммы смеси ионов свинца ($E_{1/2} = -0,44 \text{ В}$) и таллия ($E_{1/2} = -0,50 \text{ В}$). Как видно, при такой разности потенциалов

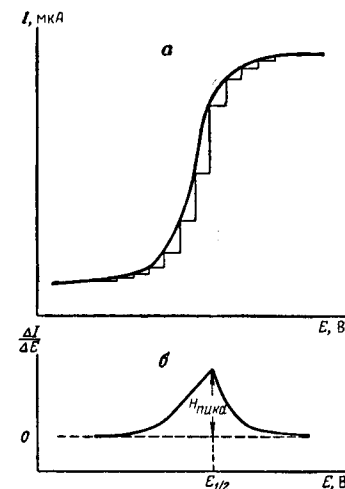


Рис. XI-21. Построение дифференциальных кривых: а — полярографическая кривая; б — дифференциальная кривая.

полуволн на обычной интегральной полярограмме волны сливаются, в то время как на дифференциальной полярограмме четко различаются пики свинца и таллия.

В дифференциальном методе полярографирования природа восстанавливающегося вещества определяется по потенциалу, соответствующему положению его пика, а концентрация — по высоте пика. В связи со значительными преимуществами дифференциальной полярографии большинство современных полярогра-

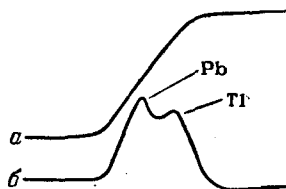


Рис. XI-22. Интегральная (а) и дифференциальная (б) полярограммы.

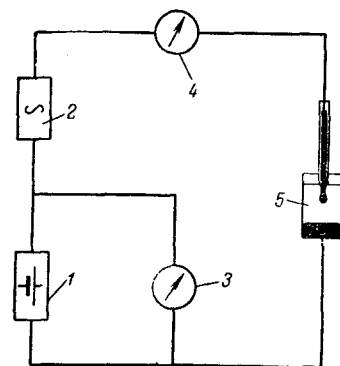


Рис. XI-23. Принципиальная схема установки для получения переменноточковых полярограмм:

1 — источник поляризующего напряжения (генератор постоянного тока); 2 — генератор переменного тока; 3 — вольтметр; 4 — измеритель переменного тока; 5 — электролитическая ячейка.

фов снабжено приспособлениями, позволяющими снимать как интегральные, так и дифференциальные полярографические кривые.

Переменноточковая полярография. В этом методе на электроды помимо постоянного тока подается еще переменная составляющая сравнительно небольшого напряжения — до 30 мВ. Простейшая схема для получения переменноточковых полярограмм показана на рис. XI-23.

Налагаемое во времени на ячейку постоянное напряжение можно представить возрастающей прямой 1 (рис. XI-24, а). На постоянное напряжение накладывается переменное синусоидальное напряжение (кривая 2 на том же рисунке). В соответствии с колебаниями переменного тока получим ряд полярограмм между предельными полярограммами 1 и 2 (рис. XI-24, б). Разность токов при данном потенциале между этими предельными кривыми даст значение дифференциального тока, фиксируемого в виде переменноточковой полярограммы (рис. XI-24, в). Потенциал пика соответствует для обратимых процессов потенциалу

полуволны и определяет природу восстанавливающегося вещества, а высота пика — его концентрацию.

Количественную зависимость высоты пика от концентрации исследуемого вещества выражают формулой

$$I_{\text{макс}} = 96510^6 Z^2 D^{1/2} S \omega^{1/2} E_m C = KC \quad (\text{XI-28})$$

где $I_{\text{макс}}$ — максимальное значение амплитуды переменного тока, мкА;

S — поверхность катода, см²;

ω — круговая частота, рад/с;

E_m — амплитуда переменного напряжения, В;

D и C — см. стр. 413.

В этом уравнении в соответствие с формулой (XI-9)

$$Z^2 D^{1/2} = K_1 \quad S = K_2 \quad \omega^{1/2} E_m = K_3$$

Уравнение (XI-28) используют в случае наложения переменного напряжения синусоидальной формы. При наложении переменного напряжения другой формы (квадратно-волнового, треугольного и др.) уравнение для $I_{\text{макс}}$ имеет несколько другой вид.

Одним из существенных достоинств переменноточковой полярографии является отсутствие искажений переменноточковой полярограммы из-за конденсаторного или емкостного тока. Емкостная переменная составляющая не изменяет наклона и формы полярограммы, а лишь сдвигает начало отсчета тока.

Переменноточковая полярография обладает повышенной разрешающей способностью и повышенной чувствительностью. Этим методом вещества могут быть определены до концентрации 10^{-7} моль/л, т. е. примерно на два порядка выше, чем обычной полярографией. На переменноточковых полярограммах хорошо разделяются смеси восстанавливающихся веществ. В качестве примера на рис. XI-25 приведена переменноточковая полярограмма раствора, содержащего ионы свинца, кадмия и цинка. Как видно из полярограммы, концентрация кадмия почти в 2 раза больше концентраций ионов свинца и цинка.

На переменноточковых полярограммах могут быть обнаружены пики веществ, которые не восстанавливаются на электроде, а адсорбируются и десорбируются на нем при определенных потенциалах. Адсорбционно-десорбционные пики дают

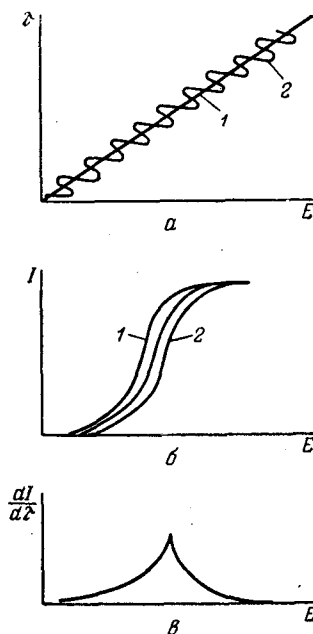


Рис. XI-24. Схема образования пиков в переменноточковой полярографии.

возможность использовать переменноточковую полярографию для определения поверхностно-активных веществ.

К переменноточковым методам относятся и развивающиеся новые виды полярографии: высокочастотная (ВЧ-полярография), полярография на второй гармонике переменного тока (ВГ-полярография). В этих методах используются нелинейные свойства двойного слоя; полярограммы имеют вид дифференциальной кривой (рис. XI-26). Точка *a* соответствует $E_{1/2}$ для обратимых процессов. Эти методы обладают повышенной чувствительностью и разрешающей способностью по сравнению с обычной переменноточковой полярографией.

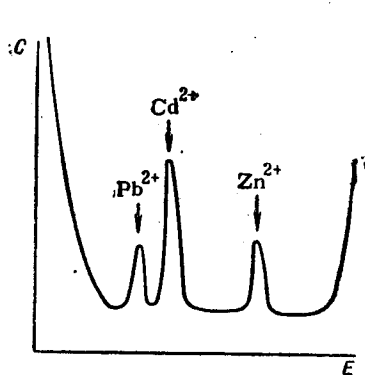


Рис. XI-25. Переменноточковая полярограмма раствора, содержащего смесь ионов Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} .

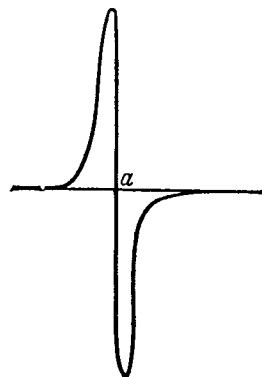


Рис. XI-26. Вид высокочастотной полярограммы и полярограммы на второй гармонике переменного тока.

Практическое применение находит также импульсная полярография (ИП), которая дает выигрыш в чувствительности в 1000 раз по сравнению с классической полярографией.

Осциллографическая полярография. В рассмотренных полярографических методах сила тока измерялась или при постоянном напряжении, или при его изменении при сравнительно небольшой скорости увеличения. В осциллографической полярографии исследуются мгновенные значения тока при очень быстрых изменениях налагаемого напряжения, до десятков вольт в 1 с. Для фиксации таких быстрых изменений тока обычные гальванометры не пригодны и для получения вольт-амперной кривой используется катодный осциллограф, отсюда и название метода — осциллографическая полярография.

Одна из простейших принципиальных схем для осциллографической полярографии приведена на рис. XI-27. От источника *I* на ячейку *4* подаются различные типы напряжения. В качестве

таких напряжений используются изображенные на рис. XI-28 пилообразное (*a*), треугольное (*б*), синусоидальное (*в*) и некоторые другие виды напряжения. Скорость возрастания напряже-

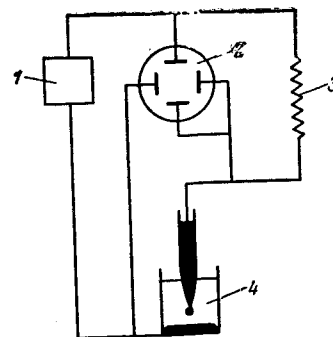


Рис. XI-27. Принципиальная схема катодного безынерционного осциллографа:

1 — источник тока; 2 — трубка осциллографа; 3 — калиброванное сопротивление; 4 — полярографическая ячейка.

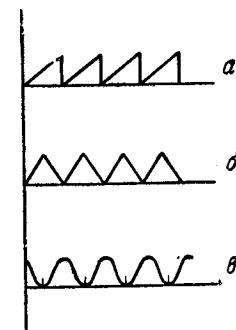


Рис. XI-28. Различные типы переменного напряжения.

ния от 0 до 2—2,5 В в осциллографической полярографии значительно больше, чем в обычной полярографии. Понятно, что и сила тока в цепи изменяется с такой же скоростью, и поэтому для фиксации ее применяют безынерционный катодный осциллограф.

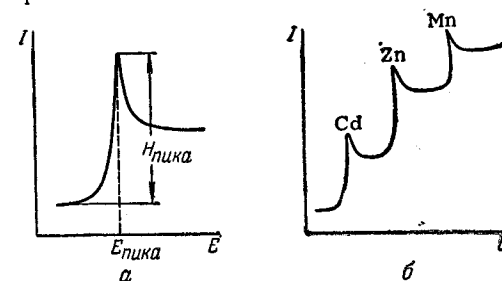


Рис. XI-29. Осциллографические полярограммы $I-E$.

На горизонтальные пластины трубки осциллографа 2 (см. рис. XI-27) подается разность напряжений между электродами полярографической ячейки 4. На вертикальные пластинки трубки подается разность напряжений, которая на калиброванном сопротивлении 3 будет пропорциональна силе тока, проходящего через ячейку. При этом на экране осциллографической катодной трубки получается характерная полярографическая волна с максимумом (рис. XI-29, *a*). Резкое увеличение тока вызывается разрядом восстанавливающегося на электроде вещества, а спад

его — уменьшением концентрации в приэлектродном слое этого вещества в результате выделения его на электроде. Потенциал пика $E_{\text{пика}}$ характеризует природу восстанавливаемого иона, а высота пика $H_{\text{пика}}$ — его концентрацию в растворе. В присутствии нескольких восстанавливающихся ионов получается изображенная на рис. XI-29, б полярограмма, сходная с обычной.

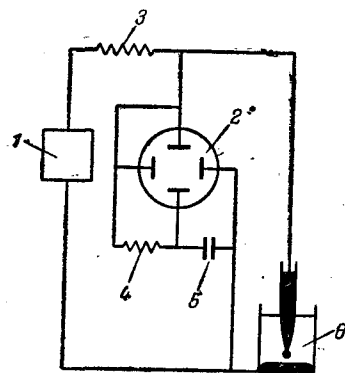


Рис. XI-30. Схема прибора для получения осциллографических полярограмм:

1 — источник тока; 2 — трубка осциллографа; 3, 4 — калиброванные сопротивления; 5 — конденсатор; 6 — полярографическая ячейка.

которых соответствует определенному электродному процессу; E' , E'' , E''' отвечают потенциалам восстановления различных ионов, а H_1 , H_2 и H_3 — их концентрациям (рис. XI-31, б). Потен-

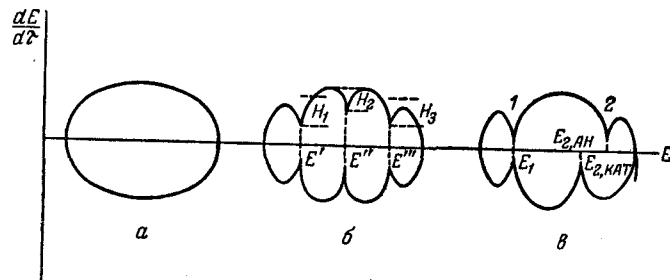


Рис. XI-31. Осциллографические полярограммы $\frac{dE}{d\tau} - E$.

циал пика зубца ($E_{\text{зуб}}$) характеризует природу, а его глубина ($H_{\text{зуб}}$) — концентрацию восстанавливающегося вещества. По этим производным кривым можно легко определить обратимый процесс восстановления. Для обратимого процесса анодный и катодный пики E_1 совпадают по потенциалам (пик 1 на

рис. XI-31, в), а для необратимых сдвинуты относительно друг друга — $E_{2,\text{ан}}$ и $E_{2,\text{кат}}$ (пик 2 на рис. XI-31, в).

Указанные методы *осциллографической полярографии* наиболее распространены, но существуют и другие. В осциллографической полярографии могут быть применены как ртутный капельный, так и твердые электроды.

Полярография на твердых электродах. В практике полярографии, как уже упоминалось, применяются твердые платиновые микроэлектроды и вращающиеся платиновые электроды. С помощью пары — платиновый микрокатод и платиновый анод большой поверхности — можно получить такие же вольт-амперные кривые, как и на капельном ртутном электроде. На этих вольт-амперных кривых каждому иону соответствует определенный потенциал восстановления и между высотой волны и концентрацией существует прямая пропорциональность.

Недостатком полярографии на твердых электродах является очень медленное достижение стационарного диффузионного тока. Однако вместо установившегося стационарного диффузионного тока можно для полярографических целей использовать мгновенный диффузионный ток, возникающий при наложении определенного напряжения. В этих случаях для съемки полярограмм применяют обычный полярограф с автоматической записью вольт-амперной кривой.

Другим типом твердого электрода является вращающийся электрод. Сила диффузионного тока, возникающего на вращающемся электроде, значительно больше, чем на стационарном микроэлектроде; кроме того, диффузионный ток на вращающемся электроде в отличие от микроэлектрода остается неизменным во времени. Частота вращения электрода должна быть постоянной и достаточно велика (800—1000 об/мин). Вместо вращающегося электрода применяют также вибрирующий электрод, который более прост по своей конструкции и позволяет получать такие же вольт-амперные кривые, как и вращающийся электрод. С помощью этих электродов можно получить вольт-амперные кривые, совершенно аналогичные полученным с капельным катодом. В отличие от ртутного катода твердые электроды являются электродами поляризующимися, и поэтому для обеспечения воспроизводимости вольт-амперных кривых после каждого полярографирования необходимо принимать меры для деполяризации электродов. Простым методом деполяризации является замыкание катода накоротко с анодом. При этом в течение 2—3 мин происходит деполяризация катода, и последний опять становится пригодным для дальнейшей работы.

Твердые электроды обладают рядом преимуществ перед капельными: 1) они более просты в обращении; 2) с их помощью можно определить такие ионы, как например, Ag^+ , Au^{3+} , Pt^{IV} .

и другие, которые могут быть определены на ртутном капельном электроде только после переведения их в комплексы; 3) на твердых электродах можно проводить исследования в анодной части до $(+1,3) - (+1,5)$ В, в то время как на ртутном электроде — лишь до $+0,4$ В.

Для получения воспроизводимых результатов при работе с твердыми электродами необходимо:

1) соблюдать строго постоянную скорость наложения потенциала на электроды или выдержку после наложения напряжения на электрод;

2) соблюдать постоянные размеры твердых электродов;

3) проводить очистку электродов от продуктов электролиза замыканием их на некоторое время накоротко или применять химические методы очистки;

4) соблюдать постоянную скорость вращения электрода.

Особый интерес представляет применение твердых электродов для амперометрического титрования. Как было показано рядом авторов, твердые электроды могут быть с успехом применены для анализа расплавленных солей, что открывает новые перспективы в применении полярографии.

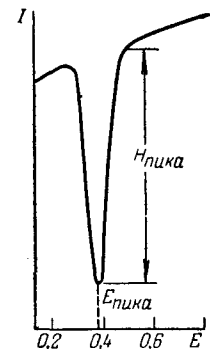


Рис. XI-32. Пик разложения амальгамы.

Для определения малых концентраций — следов веществ — в растворах применяют полярографию на стационарной капле. В этом методе в качестве катода применяют висющую или лежащую ртутную каплю, опущенную в анализируемый раствор. Налагая на каплю большой потенциал — $(1-1,5)$ В, электролитическим путем выделяют на этой ртутной капле металлы, находящиеся в растворе. При этом происходит своеобразная концентрация металлов из раствора в небольшом объеме ртутной капли. После определенного времени электролиза, продолжительность которого зависит от предполагаемой концентрации ионов металла в растворе, снижают потенциал, наложенный на каплю, и измеряют одновременно силу проходящего тока.

При определенных потенциалах полученные на капле амальгамы разлагаются, что сопровождается образованием на вольтамперной кривой острых пиков (рис. XI-32). По потенциалу можно определить природу восстанавливаемого иона, а по его значению — концентрацию этого металла в амальгаме. Изменяя время электролиза, можно сконцентрировать, а затем определить до $10^{-8} - 10^{-9}$ моль/л вещества.

Инверсионная полярография. Инверсионная полярография твердых фаз заключается в предварительном концентрировании

(осаждении) определенного вещества на поверхности электрода и последующем электрохимическом растворении осадка. При этом регистрируется зависимость тока от потенциала электрода.

В инверсионной полярографии твердых фаз используются методы, основанные на следующих реакциях.

1. Разряд — ионизация металлов на твердых индифферентных электродах (инверсионная вольтамперометрия металлов).

2. Электроокисление или электровосстановление ионов переменной валентности с последующей химической реакцией образования малорастворимого соединения со специальным компонентом раствора на поверхности индифферентного электрода (инверсионная вольтамперометрия ионов, вольтамперометрия ионов переменной валентности).

3. Электроокисление электрода, сопровождающееся переходом его ионов в раствор и образованием малорастворимого соединения с анионами раствора (инверсионная вольтамперометрия анионов).

4. Окисление или восстановление твердого электроактивного вещества, введенного механически в объем пастового электрода.

§ 2. АППАРАТУРА

Электроды. Важной частью любой полярографической установки являются электроды. Среди них наиболее распространены различные типы ртутных электродов. Конструкция их должна удовлетворять следующим требованиям: 1) ртуть в капилляре должна быть защищена от загрязнений; 2) высота столба ртути должна легко изменяться.

Электроды различных конструкций показаны на рис. XI-33. Электроды 1 и 2 относятся к капельным электродам. Электрод 2 быстрокапающий, он особенно удобен для уменьшения осцилляций при полярографировании.

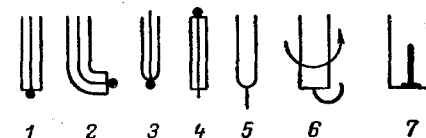


Рис. XI-33. Типы электродов:

1 — капельный горизонтальный; 2 — капельный вертикальный; 3 — стационарный с висющей каплей; 4 — стационарный с лежащей каплей; 5 — стационарный платиновый игольчатый; 6 — платиновый игольчатый вращающийся; 7 — микродисковый.

Для того чтобы стабилизировать режим образования капель, предложен ряд конструкций капилляров с принудительным отрывом капель. В одних конструкциях растущая капля до окончания ее образования сбрасывается с капилляра периодическими ударами специального молоточка, в других конструкциях капля сбрасывается с капилляра в момент соприкосновения ее с специальной стеклянной лопаточкой, расположенной под капилляром. Регулируя расстояние от капилляра до лопаточки, можно изменять режим принудительного отрыва капель. Такие конструкции особенно ценны в тех случаях, когда необходимо синхронизировать работу двух капилляров.

Для определения характеристики капилляра отбирают при определенном потенциале (чаще 0,6 В), а иногда без наложения потенциала, 50—100 капель ртути и определяют их массу взвешиванием; время образования капель отсчитывают по секундомеру. По этим данным вычисляют константу капилляра $m^{1/2}t^{1/2}$. Значение константы зависит не только от свойств капилляра, но и от высоты столба ртути, поэтому работают с определенной высотой столба ртути.

В практике полярографического анализа с накоплением и некоторых других методов применяются стационарные ртутные капельные электроды. Стационарный ртутный капельный электрод представляет собой стационарную ртутную каплю, на которую накладывается напряжение. При анализе изучаются электрохимические процессы, происходящие на этой капли поверхности. Стационарная ртутная капля может быть висящая (рис. XI-33, 3) и лежащая (рис. XI-33, 4). Для того чтобы результаты, полученные при работе с ртутной каплей, были сопоставимы между собой, она должна быть строго определенных размеров. Это осуществляется различными путями. В некоторых случаях ее формируют из постоянного числа капель, вытекающих из капилляра. В других методах ее получают электролизом на платиновом или золотом электроде при постоянной силе тока и постоянном времени электролиза. Наконец, в ряде методов ее получают механическим путем, выдавливая ртуть из капилляра при строго определенных условиях.

Наряду с ртутным капельным в полярографии применяются стационарные электроды: ртутные, твердые платиновые, золотые, серебряные, графитовые, угольные пастовые и др.

Простейшим электродом является цилиндрический неподвижный игольчатый электрод (рис. XI-33, 5), представляющий собой отрезок платиновой проволоки диаметром 0,1—1 мм и длиной от 1 до 15 мм. Этот электрод запаивают в стеклянную трубку; контакт осуществляется через ртуть. На рис. XI-33 изображен микродисковый вращающийся электрод 7. Тут электродом служит торец платиновой проволоки, заплавленной в стеклянную трубку, торец которой зашлифован. Применение этого электрода позволяет вычислять получающиеся предельные токи по формуле (XI-10). На рис. XI-33 изображен вращающийся электрод 6, применяемый при вольт-амперном титровании. Вращение платиновых электродов осуществляется специальными моторами, обеспечивающими постоянство скорости вращения, так как сила предельного тока зависит от скорости вращения электрода. В этих конструкциях контакт часто осуществляют через ось мотора, вращающего электрод.

Успешно применяется в практике полярографирования так называемый кольцевой дисковый электрод: в плоскости диска

расположено плоское изолированное металлическое кольцо, причем диск и кольцо поляризуются независимо друг от друга. Этот электрод удобен для изучения продуктов электродных реакций на электроде. Если на диске под действием определенного напряжения происходит электродный процесс, образовавшиеся продукты будут под действием центробежной силы отбрасываться на кольцо, где их можно определить полярографически. Например, если на электроде восстанавливается ион Fe^{3+} , то продукт восстановления Fe^{2+} можно будет обнаружить полярографически на кольце.

Ячейки. Ячейки для полярографического анализа могут быть самой разнообразной конструкции. Простейший тип ячейки (рис. XI-34, а) представляет собой коническую колбу, на дно которой налита ртуть; с ртутью контактирует платиновая проволока 2, присоединяемая к аноду 1. Боковая трубка служит для пропуска водорода или азота для удаления кислорода.

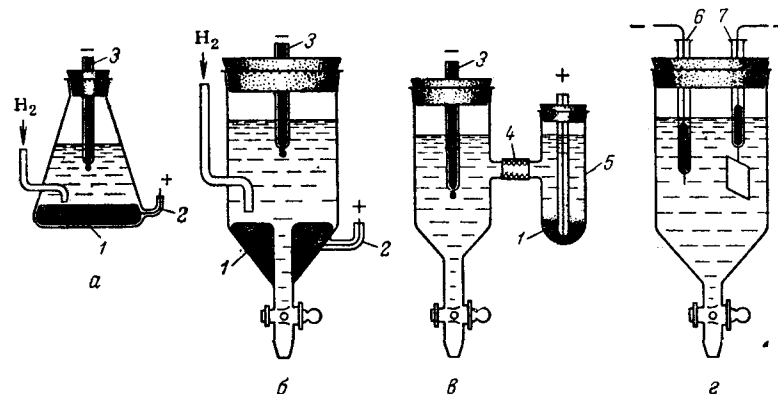


Рис. XI-34. Типы полярографических ячеек:

1—анод ртутный; 2—платиновая проволока; 3—ртутный катод; 4—соединительный мостик; 5—каломельный полуэлемент; 6, 7—твердые электроды.

Эта конструкция требует большого расхода анодной ртути, больших объемов полярографируемых растворов. Такую ячейку применяют для единичных полярографических определений. Для массовых определений удобна ячейка, изображенная на рис. XI-34, б. В ней анодную ртуть не меняют при различных определениях; в этой ячейке очень удобно заменять полярографируемые растворы.

В некоторых случаях, когда требуется точное определение потенциалов полуволны, вместо ртутного анода применяют каломельный полуэлемент. Конструкция такой ячейки показана на

рис. XI-34, в. Каломельный полуэлемент соединен с полярографируемым раствором при помощи агар-агарового мостика или стеклянной пористой пластинки.

На рис. XI-34, г изображена ячейка с применением твердых электродов. В качестве анода здесь используют платиновую пластинку большой поверхности, в 400—500 раз больше, чем катод. Это обеспечивает протекание поляризационных процессов исключительно на катоде.

В некоторых случаях при использовании капельного электрода применяют микроячейки емкостью до 0,5—0,8 мл, а при использовании стационарного электрода даже меньше до 0,03 мл.

Установки для полярографического анализа. В настоящее время существует более 30 разновидностей полярографического анализа. Для большинства из них разработана и серийно выпускается специальная аппаратура. Современный полярограф постоянного тока должен удовлетворять ряду требований. С одной стороны, он должен быть простым и удобным в работе, с другой — обеспечивать высокую точность и чувствительность.

В настоящее время выпускают два типа полярографов — постояннотоковые приборы, предназначенные для типовых исследований, и переменноточковые приборы, пригодные для разнообразных аналитических и исследовательских работ.

К приборам первого типа относятся отечественная модель ПЭ-312 и зарубежные LP-60, LP-7 (Чехословакия), RFS (США) и др.

К моделям второго типа относятся приборы РО-4 (Дания), Mark-200 (Англия). Эти приборы позволяют регистрировать интегральные и дифференциальные полярограммы.

Переменноточковая полярография наибольшее распространение получила с момента внедрения в практику метода *фазового детектирования*. Приборы с фазовым детектированием, позволяющим выделить диффузионную составляющую тока ячейки, называются «векторполярографы».

В СССР выпускается вектор-полярограф ЦЛА, концентратормер КАП-225у, импульсный концентратормер и др. Выпускается прибор ППТ-1, предназначенный для качественного и количественного анализа растворов, а также для проведения различных электрохимических исследований. Любая установка для полярографического анализа может быть представлена как система ряда основных блоков (рис. XI-35).

В качестве блока источника напряжения в старых типах полярографов используется аккумулятор. В новейших полярографах обычно применяется система электронных выпрямителей и стабилизаторов, подающих на потенциостат как постоянное, так и стабилизированное переменное напряжение. В блок напряжения входит переключатель пределов напряжения, позволяю-

щий изменять потенциалы на электродах от 0 до —2 или от +1 до —1 В и др. В некоторых, особенно экспериментальных установках, в этот блок входит регулятор переменного напряжения, которое изменяется обычно в пределах 5—50 мВ. Блок напряжения обеспечивает стабилизированное напряжение и для работы других блоков полярографа.

В качестве потенциостата в приборах старых систем используется обычно реохордный делитель напряжения. В современных приборах применяют электронные потенциостаты, обеспечивающие плавное нарастание потенциала, налагаемого на ячейку.



Рис. XI-35. Основные блоки полярографических установок.

Кроме того, электронные потенциостаты поддерживают потенциал по определенной программе независимо от тока ячейки. В большинстве случаев это программа подачи линейного нарастания напряжения. В блок потенциостата входит обычно регулятор скорости наложения потенциала, особенно важен он для осциллографических полярографов, где скорость наложения потенциала изменяется в очень больших пределах, например от 2,5 мВ до 16 В в 1 с. Изменение подаваемого напряжения обычно фиксируется специальными вольтметрами, входящими в этот блок. При использовании полярографов с ртутным и с твердыми электродами в этот блок включают приспособления для съемки полярограмм как в непрерывном режиме, так и в «ждущем» режиме наложения потенциала. В этом блоке предусматривается приспособление для снятия катодных полярограмм при возрастающем напряжении и анодных полярограмм при снижающемся напряжении. Для проведения работ с особо точными замерами потенциалов в этом блоке часто предусматриваются клеммы для подключения точных вольтметров.

В блок ячейки помимо самой ячейки любого из описанных выше типов входит термостат, который нужен, однако, только для проведения специальных полярографических исследований. Для обычных аналитических исследований термостатирование, как правило, излишне. В этот блок входит также механический или электрический регулятор размеров капли, обеспечивающий съемку полярограммы на капле определенных размеров. Для работы на стационарных каплях в этот блок входит приспособ-

ление для получения стационарных капель определенных размеров.

В некоторых случаях в полярографах предусматривается возможность работы с тремя электродами, когда в качестве третьего электрода подключается каломельный электрод сравнения. Для амперометрических титрований этот блок снабжается мешалками для перемешивания титруемых растворов.

В полярографах старых систем сигнал от ячейки непосредственно передается на зеркальный чувствительный гальванометр.

Широкое применение для записи полярограмм самописцев требует введения блока усиления сигналов ячейки. Обычно применяется система регулировок степени усиления, например в осциллографическом полярограмме ЦЛА-03 чувствительность может изменяться от 0,1 до 1000 мкА. В этот же блок входят и ряд других приспособлений. Почти во всех полярографах в него включается компенсатор конденсаторных токов, позволяющий получать полярограммы почти без искажений за счет конденсаторных токов.

В ряде полярографов применяется приспособление, позволяющее компенсировать полярографические токи и сдвигать начало полярографирования. Особенно сложен этот блок в переменноточковых полярографах. В него входит детектор для преобразования переменного тока в постоянный. Фазовый детектор выделяет сигнал активной составляющей диффузионного тока и отсекает сигнал емкостного тока. Специальное запоминающее устройство позволяет регистрировать сигналы в определенные моменты жизни капли, в основном в последние моменты ее, что позволяет фиксировать сигнал без осцилляций. В некоторых конструкциях, главным образом экспериментальных, в этот блок входит селективный усилитель, пропускающий только определенные сигналы ячейки. В качестве регистрирующего устройства применяют различного типа самописцы или электронные трубки (в осциллографических полярографах).

Принципы наладки и работы на всех этих полярографах всегда подробно и хорошо описаны в инструкциях, прилагаемых к этим приборам.

§ 3. ПРАКТИКА ПОЛЯРОГРАФИИ

Для подготовки вещества к полярографированию используются такие же приемы, что и в других физико-химических методах. Точно так же широко применяется выделение элементов в виде осадка, связывание их в комплекс, изменение степени окисления определяемого иона и т. п. Не останавливаясь на этих вопросах, рассмотрим проведение собственно полярографического определения.

Ответственной задачей является выбор и создание фона для полярографирования. Решение ее в большинстве случаев достигается опытным путем; при этом следует пользоваться данными о растворах-фонах, приведенными в руководствах по полярографическому анализу.

Качественный анализ. Для качественного анализа снимают полярограмму и определяют потенциалы полуволн. Затем, воспользовавшись таблицами или полярографическим спектром, определяют, какому элементу при данном фоне может соответствовать данный потенциал. Необходимо помнить, что ионы многовалентных элементов могут давать на полярограмме не одну, а несколько волн. Кроме того, если потенциалы восстановления близки между собой, то волны на полярограммах сливаются. Поэтому, как уже упоминалось выше, и для качественного, и для количественного анализа необходимо ионы с потенциалом, близким к потенциалу восстановления определяемого иона, из раствора удалить или изменить потенциал восстановления одного из них связыванием его в комплекс.

Переменноточковая, осциллографическая и дифференциальная полярографии обладают большей разрешающей способностью, чем обычная полярография, и поэтому при качественных исследованиях этими методами мешающие ионы часто можно не удалять.

При качественном анализе в анализируемый раствор следует добавлять поверхностно-активные вещества для подавления максимумов на полярографических кривых, которые затрудняют их расшифровку. Поскольку растворенный кислород может давать большие полярографические волны, затрудняющие расшифровку полярограмм, его следует удалять из раствора.

Количественный анализ. Для получения количественных результатов в полярографии пользуются в основном методом калибровочного графика и методом добавок.

Метод калибровочного графика. Для построения калибровочного графика растворяют стандартные образцы, содержащие различные количества определяемого элемента, или готовят искусственные растворы, которые должны быть возможно более близкими по составу к определяемому материалу и должны содержать различные количества определяемого иона. Снимают несколько полярограмм этих растворов. По значениям диффузионных токов I_d строят калибровочный график, откладывая по оси абсцисс концентрацию определяемого иона, а по оси ординат — диффузионный ток, соответствующий этой концентрации. В некоторых случаях абсолютное значение диффузионного тока I_d не измеряют, а измеряют высоту волны или пика в делениях шкалы гальванометра или в миллиметрах

после построения полярографической кривой. Тогда калибровочный график строят в системе $C-h$. При этом желательно так подобрать условия полярографирования и фон, чтобы между h и C существовала прямая пропорциональность или, по крайней мере, прямолинейная зависимость. В тех же условиях снимают полярограмму раствора неизвестного образца и по высоте волны определяют искомую концентрацию.

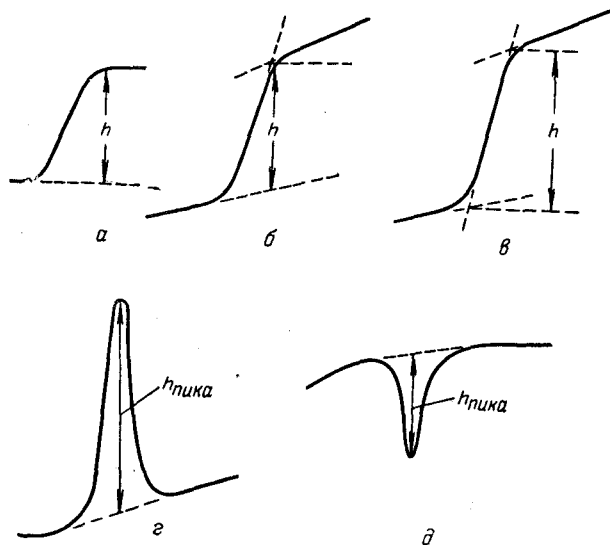


Рис. XI-36. Измерение волн и пиков в полярографии.

Основные требования, которые необходимо соблюдать при анализе методом калибровочных кривых, — это постоянство режима работы капилляра и постоянство состава фона.

При определении высоты волны пользуются несколькими способами. Если полярограмма имеет нормальный вид, без максимумов, т. е. начальный и конечный токи постоянны (рис. XI-36, а), то определение высоты волны не встречает затруднений. Следует отметить, что именно к такой форме полярографической волны необходимо стремиться при проведении полярографирования. Если начальный и конечный ток непостоянны, то измерение высоты волны проводят так, как указано на рис. XI-36, б и в. Общих рекомендаций по выбору метода измерения высоты волны дать нельзя и следует только придерживаться одного какого-либо метода при всех работах.

При использовании дифференциальных, осциллографических и переменноточковых полярограмм высоты пиков измеряют так, как это показано на рис. XI-36, г и д.

Если в процессе работы приходится заменять капилляр, необходимо перестраивать калибровочный график.

Метод стандартов. На одном и том же капилляре снимают полярограмму исследуемого образца, а затем полярограмму стандартного образца или стандартного раствора на том же фоне или полученного тем же методом, как и исследуемый раствор. Сравнивая значения диффузионных токов или пиков, можно рассчитать концентрацию неизвестного иона. Для использования метода стандартов необходимо предварительно определить характер зависимости диффузионного тока от концентрации. Если диффузионный ток в исследуемом интервале не пропорционален концентрации, то в этом случае следует, как объяснялось выше, снимать полярограммы двух стандартных растворов или образцов.

Метод добавок. При работе по методу добавок следует иметь в виду, что этот метод применим в интервале концентраций, где соблюдается прямая пропорциональность между h и C , что должно быть предварительно проверено. Полярографирование проводят следующим образом. Наливают в электролизер определенный объем исследуемого раствора и получают волну определяемого иона. Затем добавляют к раствору определенный объем (обычно сравнительно небольшой, 1—3 мл) стандартного раствора и вторично снимают полярограмму (рис. XI-37). Неизвестную концентрацию C_x определяют по формуле (XI-24):

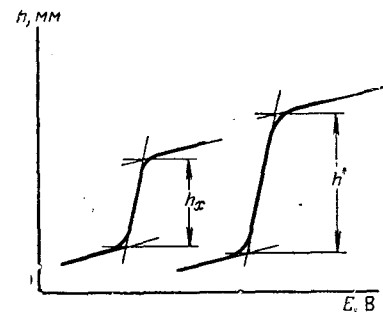


Рис. XI-37. Полярограммы при работе по методу добавок.

$$C_x = \frac{C_{ст}}{\frac{h'}{h_x} \cdot \frac{V_{ст} + V_x}{V_{ст}} - \frac{V_x}{V_{ст}}} \quad (\text{XI-24, а})$$

Количественное определение ионов принципиально возможно и расчетным методом, т. е. по уравнению Ильковича (XI-7).

Зная все остальные величины этого уравнения, можно определить концентрацию по высоте волны, выраженной в микроамперах. Однако расчет дает хорошие результаты только для немногих ионов, коэффициент диффузии которых в различных растворах хорошо изучен.

При вычислении постоянной капилляра $m^{2/3}\tau^{1/3}$ для какого-либо определенного иона массу капли и время ее образования

определяют при наложенном потенциале полувольты определяемого иона. Этот метод применяют только в обычной полярографии.

Амперометрическое титрование. Для проведения амперометрического титрования *методом спадающей или возрастающей прямой* удобнее всего воспользоваться полярометрической установкой, описанной выше. На мостике устанавливают определенный потенциал на 0,2—0,3 В более отрицательный, чем потенциал полувольты того иона, волна которого получается на кривой; например, при определении никеля ($E_{1/2} = -1,10\text{В}$) потенциал устанавливают от $-1,3$ до $-1,4$ В, затем наливают в электролизер исследуемый раствор и отсчитывают отклонение гальванометра. Далее добавляют определенный объем (от 0,1 до 1 мл) раствора осадителя, в зависимости от концентрации определяемого иона и рабочего раствора, и после каждой добавки отсчитывают показания гальванометра. Эту операцию проводят до тех пор, пока волна определяемого иона не спадет до минимума или не появится ясно выраженная волна восстановления иона рабочего раствора при титровании методом возрастающей волны.

После этого вычерчивают кривую титрования, откладывая по одной оси показания гальванометра, а по другой — объемы рабочего раствора. По перегибу кривой определяют точку эквивалентности и, зная титр рабочего раствора, находят содержание определяемого иона в растворе.

При определении ионов методом амперометрического титрования совершенно излишне удаление кислорода и введение поверхностно-активных веществ, так как обычно ни кислород, ни максимум на волнах не мешают титрованию.

Амперометрическое титрование может быть проведено и с использованием переменного тока и осциллографического полярографов. При использовании переменного тока полярограф можно вести титрование, снимая каждый раз вольт-амперную кривую. Однако значительно проще вести титрование с установленным постоянным потенциалом полувольты и с фиксированием отклонений указателя самописца в процессе титрования. Если добавлять титрующий раствор с постоянной скоростью и достаточно медленно, то при постоянном потенциале указатель самописца вычертит график амперометрического титрования. Очень удобно вести амперометрическое титрование с применением осциллографического полярографа. В этом случае можно обойтись без вычерчивания графиков, а считать точкой эквивалентности исчезновение пика определяемого элемента или появление пика титрующего раствора. Эти наблюдения несложны и дают возможность очень точно определять точку эквивалентности.

Следует отметить, что амперометрическое титрование может давать удовлетворительные результаты только до определенного предела концентраций определяемого вещества, так как осадок, образующийся при больших концентрациях титруемых растворов, вредно влияет на ход титрования. Допустимые пределы титруемых концентраций должны быть определены предварительно.

Применение полярографии в органической химии. Полярографический анализ применяют в органической химии для определения ряда органических веществ, способных восстанавливаться на ртутном капельном катоде. Ниже приведены потенциалы восстановления некоторых органических веществ на фоне 0,1 н. раствора NH_4Cl :

Соединение . . .	CH_3CHO	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	НСНО	$(\text{НСОО})_2$	$\text{CH}_2\text{BrCOCH}_3$
$E, \text{В.}$	$-1,60$	$-1,55$	$-1,38$	$-1,03$	$-0,30$

В электродных реакциях почти всех органических соединений участвуют водородные ионы, и потенциалы полувольт этих соединений зависят от рН раствора. Например, для дибромуксусной кислоты, образующей две полярографические волны, изменение потенциалов полувольт приведено на рис. XI-38.

В ряде случаев с изменением рН происходит не только сдвиг потенциала полувольт, но и образование новых полярографических волн и исчезновение старых. У коричневого альдегида в кислой среде имеется одна волна при потенциале полувольты $-0,61$ В. В нейтральной среде она сдвигается до $-0,94$ В и появляется новая волна при $-1,25$ В. В щелочной среде первая волна исчезает, а вторая остается при том же потенциале. Такое сложное поведение органических веществ заставляет полярографировать их на фоне различных буферных растворов. Особенно сильное влияние рН оказывает при электродной реакции сложных молекул, которые в зависимости от значения рН могут взаимодействовать с растворителем.

Органические вещества, как правило, плохо растворимы в воде и ее заменяют органическими растворителями — спиртом,

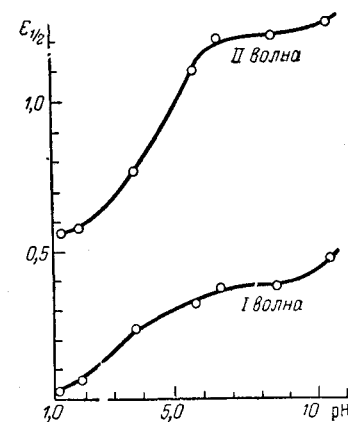


Рис. XI-38. Зависимость $E_{1/2}$ от рН дибромуксусной кислоты.

диоксаном, метилэтилкетонном и др. В качестве индифферентного электролита применяют LiCl, сравнительно хорошо растворимый в органических веществах, или соли тетраалкил-аммония.

На потенциал полувольты и предельный ток оказывают влияние растворитель и состав фона. Влияние природы растворителя связано с его вязкостью и способностью сольватировать молекулы растворенного органического вещества. Вязкость раствора сильно влияет на коэффициент диффузии и значение предельного тока. Органический растворитель может также вступать во взаимодействие с растворенным веществом, что приводит к образованию новых продуктов. Сама форма полярографической волны зависит от природы растворителя.

Большое влияние на $E_{1/2}$ и $I_{пред}$ органических деполяризаторов оказывают многозарядные катионы. Под влиянием их потенциал полувольты становится положительнее, а предельный ток уменьшается. Используемый растворитель и индифферентный электролит должны обеспечить получение наиболее четкой волны. Высота ртутного столба и температура исследуемого раствора должны быть постоянными. Следует пользоваться внешним электродом сравнения, а не донной ртутью, так как ее потенциал может сильно изменяться в зависимости от природы и концентрации фона.

Для анализа органических веществ применяют и новые разновидности полярографического метода; например, переменноточковые методы.

Особый интерес представляют методы определения поверхностно-активных веществ по их адсорбционно-десорбционным пикам. Указанные вещества не дают волн в классической полярографии. В переменноточковой в результате изменения емкости двойного электрического слоя они дают адсорбционно-десорбционные пики (благодаря этому органические деполяризаторы могут быть определены в меньших концентрациях, чем неорганические).

Все эти особенности следует учитывать при полярографировании органических веществ.

Полярографический метод анализа среди электрохимических методов занимает примерно такое же место, как спектральный метод среди оптических. Разработаны методы полярографического анализа почти всех элементов периодической системы Д. И. Менделеева, при этом для большинства элементов приведены самые разнообразные фоны, позволяющие выбирать подходящий потенциал полувольты или пика с тем, чтобы другие сопутствующие элементы не мешали определению. Например, у трехвалентного кобальта на фоне аммиака и NaClO_4 $E_{1/2}$ равен $-0,25$ В, на фоне аммиака и K_2SO_4 $-0,46$ В, а у двухвалентного

кобальта на фоне CaCl_2 $E_{1/2}$ равен $-0,82$ В, на фоне пиридина с KCl $-1,02$ В, на фоне аммиака с NaClO_4 $-1,23$ В и аммиака с KCN $-1,45$ В.

Применение многочисленных органических комплексообразователей открывает еще более широкие возможности для использования этого метода для отдельного определения многих ионов. Следует отметить, что разработаны методы полярографического определения даже ряда актиноидов: нептуния, технеция и др. Полярографический метод анализа широко применяется для контроля качества продуктов производства черной и цветной металлургии, особо чистых металлов и веществ. Для определения следовых примесей в сложных полупроводниковых веществах особенно удобен метод амальгамной полярографии. Все больше и больше внедряется этот метод в практику анализа органических веществ, несмотря на многие возникающие при этом трудности. Его используют в контроле лекарственных веществ, полимеров, для определения следовых количеств ядохимикатов на растениях и в продуктах питания.

Полярографический метод используется для определения многих физико-химических и аналитических констант: произведения растворимости, константы комплексообразования, состава комплексных частиц и др. Полярографический метод нашел применение и для автоматического контроля производства.

Полярографические концентратометры по конструкции узлов мало отличаются от описанных выше постоянноточковых и переменноточковых полярографов. Однако в конструкцию таких автоматов входят дополнительные узлы, как, например, узел смены раствора в ячейке. При помощи этого узла по заданной программе из контролируемого резервуара в ячейку отбирается определенный объем раствора, туда добавляется определенный объем фоновой электролиты и снимается полярограмма, после чего раствор автоматически выливается, ячейка промывается водой и процесс или сразу, или через определенное заданное программой время повторяется. Другой блок обеспечивает промывание использованной ртути, высушивание ее и возвращение снова в резервуар капилляра. Такой автоматический полярографический концентратометр работает совершенно без участия человека в течение длительного времени. В большинстве случаев автоматические концентратометры рассчитаны для определения одного или двух ионов с незначительно отличающимися потенциалами полувольт.

Развитие новых областей полярографического анализа, как радиочастотная, инверсионная амальгамная полярография и другие, позволит еще шире применять этот метод для автоматизации контроля производства.

ЛИТЕРАТУРА

- Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. Пер. с чешского под ред. С. Г. Майражовского. М., «Мир», 1965. 559 с.
- Сонгина О. А. Амперометрическое титрование. М., «Химия», 1967. 287 с.
- Брук Б. С. Полярографические методы. М., «Энергия», 1972. 160 с.
- Безуглый В. Д. Полярография в химии и технологии полимеров. М., «Химия», 1968. 231 с.
- Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. Пер. с англ. под ред. А. Н. Фрумкина. М., «Мир», 1967. 351 с.
- Майрановский С. Г. Каталитические и кинетические токи в полярографии. М., «Наука», 1966. 288 с.
- Делимарский Ю. К., Скобеч Е. М. Полярография на твердых электродах. Киев, «Техника», 1970. 219 с.

ГЛАВА XII

ДРУГИЕ МЕТОДЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

§ 1. ТЕРМИЧЕСКИЙ МЕТОД

Термический метод анализа создан Н. С. Курнаковым. Этот метод широко используется для физико-химических исследований, но служит несколько иным задачам, чем рассмотренные выше методы. В качестве показателя в термическом методе используется тепловой эффект реакции фазовых превращений, происходящих в исследуемом объекте. К фазовым превращениям относятся процессы плавления, перехода в другие модификации, термические процессы, связанные с потерей воды, двуокиси углерода, кислорода и т. п. В некоторых случаях это является косвенным указанием на состав исследуемого объекта.

В термическом методе анализа применяют построение и исследование кривых охлаждения и нагревания исследуемого объекта. Если при нагревании или охлаждении исследуемого объекта отсутствуют фазовые превращения, связанные с выделением или поглощением тепла, то кривые изменения температуры во времени идут плавно, без перегибов (рис. XII-1, а). Если в системе происходят фазовые превращения, сопровождающиеся выделением или поглощением тепла, то на кривой в зависимости от характера этих превращений получаются участки с постоянной температурой на протяжении некоторого промежутка времени (кривая 1, рис. XII-1, б) или имеют место перегибы кривой (кривая 2, рис. XII-1, б). По кривой 1 видно, что охлаждаемый объект испытывает два фазовых превращения, соответственно, при температурах t_1 и t_2 . По кривой 2 видно, что охлаждаемый объект испытывает фазовое превращение в интервале температур от t_1 до t_2 .

На рис. XII-2 приведено несколько типов кривых охлаждения, соответствующих различным фазовым превращениям. Кривая 1 является кривой охлаждения расплавленного олова. При 630°C происходит кристаллизация олова — фазовый переход из жидкого состояния в твердое, сопровождающийся выделением тепла, в результате чего в течение всего времени кристаллизации температура остается постоянной.

На кривой 2 — кривой охлаждения сплава 30% серебра и 70% меди — обнаруживаются два перегиба. Первый — при 950°C соответствует началу выделения из сплава кристаллического серебра. Этот процесс продолжается до 780°C . При этой

температуре из расплава начинает выделяться смесь кристаллов серебра и меди (эвтектика); температура остается постоянной до окончания процесса кристаллизации.

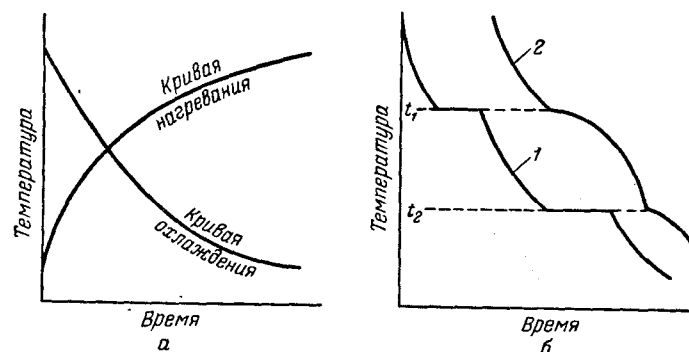


Рис. XII-1. Кривые нагрева и охлаждения.

Кривая 3 соответствует процессу кристаллизации компонентов полевых шпатов — альбита $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ и анортита

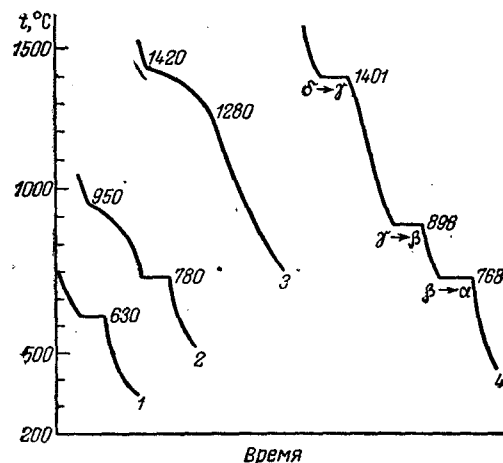


Рис. XII-2. Типы кривых охлаждения:
1 — олова; 2 — сплава серебра с медью; 3 — полевого шпата; 4 — железа.

$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_2$. Эти вещества образуют между собой твердые растворы. При кристаллизации расплава, содержащего 40% анортита и 60% альбита, при 1420°C начинается образование кристаллов твердого раствора, что соответствует первому перегибу на кривой. Полная кристаллизация твердого раствора за-

канчивается при 1280°C, что соответствует второму перегибу на кривой.

Кривая 4 представляет кривую охлаждения железа. При 1539°C происходит кристаллизация железа, и это сопровождается образованием площадки на кривой охлаждения. При дальнейшем охлаждении происходят переходы одной аллотропической формы железа в другую. Форма δ при 1401°C переходит в форму γ , которая при 908°C превращается в форму β , при 768°C форма β переходит в форму α . Каждому из этих превращений соответствует площадка на кривой охлаждения.

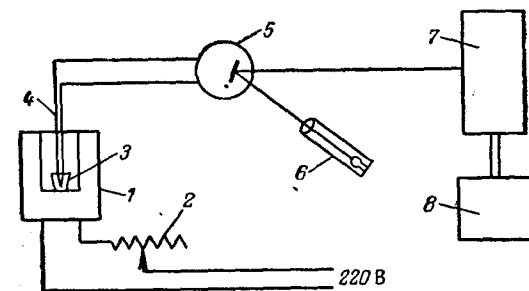


Рис. XII-3. Схема пирометрической установки:
1 — печь; 2 — реостат; 3 — тигель с исследуемым веществом;
4 — термопара; 5 — зеркальный гальванометр; 6 — осветитель;
7 — записывающий барабан; 8 — редуктор передачи.

Таким образом, кривая охлаждения отражает все фазовые превращения, происходящие в исследуемой системе. Поэтому исследуя кривую охлаждения неизвестного вещества и зная температуры превращения различных компонентов, можно судить о том, присутствуют ли эти компоненты в исследуемом образце или нет. Характер кривых охлаждения дает возможность определять природу фазовых превращений, происходящих с исследуемым веществом.

Для получения кривых охлаждения при низких температурах пользуются обычными термометрами. Уловить изменения, происходящие на температурной кривой, можно тем более четко, чем медленнее охлаждается исследуемое вещество.

Для получения кривых охлаждения при высоких температурах применяют термопары.

Кривые нагревания записывают при помощи автоматического прибора, называемого *пирометром*. В 1903 г. Н. С. Курнаков значительно улучшил конструкцию этого прибора, и пирометр Курнакова широко применяется и в настоящее время.

Принципиальная схема пирометрической установки показана на рис. XII-3. Печь 1 для нагрева исследуемого вещества

питается от электрической сети через реостат 2, с помощью которого можно изменять скорость нагрева. В печь помещают тигель 3, содержащий исследуемое вещество, в которое погружают конец термопары 4. Ток от термопары подается на зеркальный гальванометр 5. Луч света от осветителя 6 отражается от зеркала гальванометра и попадает в камеру с записывающим барабаном 7. Барабан камеры медленно вращается при

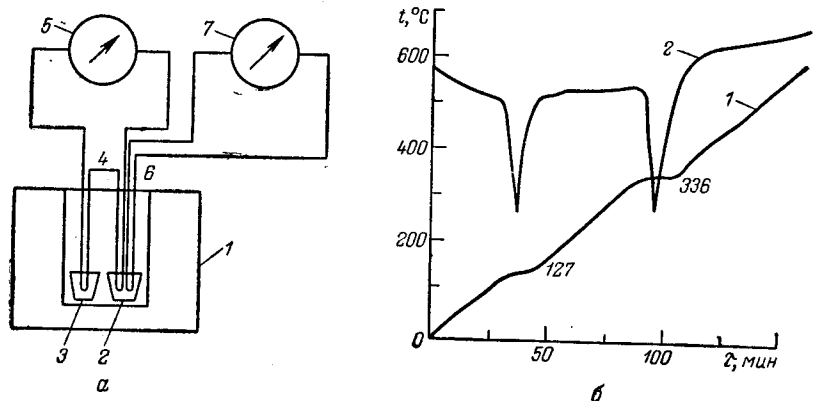


Рис. XII-4. Установка (а) для съемки дифференциальных термических кривых (б):

1 — печь; 2, 3 — тигли; 4 — дифференциальная термопара; 5, 7 — гальванометры; 6 — обычная термопара;
1 — кривая нагрева; 2 — дифференциальная кривая.

помощи мотора с редуктором передачи 8. Под влиянием термо-токов зеркало гальванометра поворачивается и луч света записывается на фотобумаге, укрепленной на барабане, кривую термо-токов в зависимости от времени нагрева.

При пиromетрических исследованиях часто тепловые эффекты настолько малы, что на температурной кривой перегибы выражаются неясно. Для более точного фиксирования температурных превращений применяют дифференциальный метод. На рис. XII-4 приведена принципиальная схема для записи дифференциальных температурных кривых и образец записи. В печь 1 (рис. XII-4, а) помещают наряду с исследуемым образцом, находящимся в тигле 2, тигель 3 с эталонным образцом. Эталонный образец в исследуемом интервале температур не должен испытывать никаких фазовых превращений и по массе и теплоемкости должен быть близок к исследуемому образцу. В исследуемый и эталонный образцы помещают дифференциальную термопару 4, одноименные полюсы которой присоединены к гальванометрам 5. Так как дифференциальная термопара не фиксирует температуры, в исследуемый образец помещают

еще обычную термопару 6, термоэлектрической которой измеряются гальванометром 7. В этой схеме дифференциальная термопара фиксирует самые слабые тепловые эффекты, возникающие в исследуемом образце, а при помощи обычной термопары определяется температура фазового превращения.

На рис. XII-4, б приведена термограмма нагревания нитрата калия. На обычной кривой нагревания (кривой 1) наблюдаются фазовые превращения при 127°C, соответствующие переходу из ромбической модификации в ромбоэдрическую, и при 336°C — превращения, соответствующие плавлению соли. Как видно, перегибы, соответствующие этим температурам, выражены не очень четко. На том же рисунке приведена дифференциальная кривая нагревания (кривая 2). Этим перегибам соответствуют на дифференциальной кривой 2 резкие отклонения в виде пиков. Следовательно, на дифференциальной кривой значительно легче фиксировать и определять происходящие в образце фазовые превращения.

Рис. XII-5. Термограмма образца солей: 1 — кривая нагрева; 2 — дифференциальная кривая.

Термографический метод исследования широко применяется в самых разнообразных областях. В минералогии и геохимии этим методом определяют фазовый состав природных минералов, пород, осадочных солей. При технических исследованиях метод применяют для определения фазового состава огнеупоров, сплавов, искусственных силикатов и т. д.

В качестве примера термографического исследования на рис. XII-5 приведены полученные Л. Г. Бергом с сотр. дифференциальная термограмма и кривая нагревания образца солей, отложившихся на лопатках турбины. Эндотермический эффект при 130°C указывает на присутствие в образце бикарбоната натрия. Небольшой эндотермический эффект при 240°C соответствует полиморфному превращению сульфата натрия. На основании эндотермического эффекта при 620°C можно предположить наличие в образце хлорида натрия, образующего с сульфатом натрия эвтектическую смесь, плавящуюся при этой температуре. Эндотермический эффект при 780°C соответствует плавлению хлорида натрия. Химический анализ этого осадка

подтвердил результаты термографического анализа. В осадке было найдено 61,6% хлорида натрия, 13,0% карбоната натрия, 9,3% бикарбоната натрия, 2,9% сульфата натрия и 14,1% силиката натрия.

Для аналитических целей большой интерес представляет термогравиметрический метод анализа. В этом методе о происходящих с веществом процессах судят по изменению массы вещества в процессе изменения температуры. Гравиметрические наблюдения дополняют термические измерения. В качестве примера на рис. XII-6, а приведена дифференциальная кривая нагревания сульфата цинка, а на рис. XII-6, б термогравиметрическая кривая для него же. На обеих кривых можно обнаружить перегибы, соответствующие четырем химическим процессам:

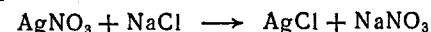
- | | |
|---------------------|--|
| 1) От 100 до 170 °C | $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$ |
| 2) » 250 » 280 °C | $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ |
| 3) » 750 » 800 °C | $2\text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 \cdot \text{ZnO} + \text{SO}_3$ |
| 4) » 800 » 900 °C | $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{ZnO} \rightarrow 2\text{ZnO} + \text{SO}_3$ |

Таким образом, по термогравиметрической кривой можно определить пределы устойчивости различных форм данного соединения, в некоторых случаях она дает более четкие указания на происходящие процессы. Иногда термогравиметрический метод дает возможность решать и чисто аналитические вопросы. Например, прокаливание смеси оксалатов кальция и магния позволяет определить отдельно содержание кальция и магния в смеси. Это основано на различном поведении этих солей при повышении температуры:

- | | |
|----------------|--|
| 1) Выше 226 °C | $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4$ |
| 2) » 420 °C | $\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3$ |
| 3) » 840 °C | $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO}$ |
| 4) » 176 °C | $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgC}_2\text{O}_4$ |
| 5) » 480 °C | $\text{MgC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{MgO}$ |

Таким образом, при 500—600 °C образуется система $\text{CaCO}_3 + \text{MgO}$, а при температуре выше 900 °C система $\text{CaO} + \text{MgO}$. Определяя массы этих систем, можно легко определить содержание указанных компонентов системы. Термогравиметрические методы анализа разработаны для щелочных и щелочноземельных металлов, ряда редкоземельных металлов (лантан, самарий, европий), серебра, свинца и многих других. Для проведения термогравиметрического анализа имеется ряд удобных приборов, автоматически показывающих изменение массы системы с повышением температуры.

Зависимость теплового эффекта от количества прореагировавшего вещества используется в термометрических анализаторах. Для любой химической реакции, происходящей с выделением или поглощением тепла, его количество пропорционально массе прореагировавшего вещества. Например, для реакции



тепловой эффект — 17,1 кал. Если реакция происходит в 100 мл воды, то можно легко рассчитать понижение температуры на

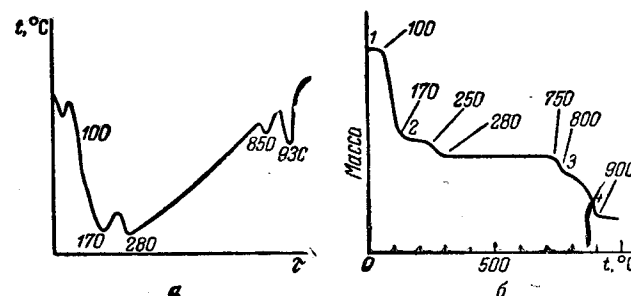


Рис. XII-6. Термограмма (а) и термогравитометрическая (б) сульфата цинка.

1 г реагирующего нитрата серебра ($T = -1,006^\circ\text{C}$). Если измерять температуру при помощи термисторов с точностью до сотой градуса, то можно определять около 10 мг нитрата серебра в 100 мл раствора — это достаточно высокая чувствительность.

В аналитическом приборе — «директермоме», выпускаемом венгерским приборостроительным заводом, в анализируемый раствор, находящийся в термоизолированном сосуде Дьюара, погружается 6 специальных пипеток, заполненных реагентами для определения ионов, находящихся в сосуде.

Например:

Для Ag^+ — раствор	NaCl
» Ca^{2+} — »	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
» Pb^{2+} — »	Na_2SO_4

и так далее.

Реакционный сосуд снабжен мешалкой и в него опущен чувствительный термистор. После того как температура в реакционном сосуде установится, включают мешалку, при помощи специального приспособления вводят реагент в исследуемый раствор и измеряют установившуюся температуру. Затем туда же вводят второй реагент и снова измеряют температуру и так далее. В одном растворе можно определить до 6 компонентов. При помощи калибровочных графиков по изменению температуры рассчитывают концентрацию определяемого иона.

В приборе имеется несколько шкал, по которым можно отсчитывать как тепловые эффекты, так и сразу концентрацию определяемого компонента в процентах или других единицах концентрации, например моль/л. Прибор снабжен специальным калорифером для поддержания постоянной температуры. Благодаря специальной теплоизоляции потери в окружающую среду могут быть сведены до $10^{-5}^{\circ}\text{C}/\text{с}$. Определение 6 компонентов занимает 15—20 мин. Прибор рассчитан на определение 24 различных ионов. Разработаны методы термического анализа: шлаков на содержание SiO_2 , CaO , BaO , MgO , FeO , MnO , TiO_2 , Al_2O_3 , S; цементов — SiO_2 , CaO , BaO , MgO , FeO , MnO , TiO_2 , Al_2O_3 ; гальванических ванн — Ni^{2+} , H_3BO_3 , Cl^- и других.

§ 2. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Рассматриваемый метод анализа относится к физическим методам исследования, но так как с его помощью решаются некоторые чисто аналитические вопросы, его изучают в курсе физико-химических методов.

В этом методе используется способность потока ионов в газообразном состоянии разделяться под действием магнитного поля в зависимости от их масс. Таким образом, пользуясь масс-спектрометрическим методом, можно определить качественно и количественно изотопы элемента, различающиеся своей массой.

На рис. XII-7 приведена схема масс-спектрометра. Анализируемый образец помещают в камеру 1 и через отросток 9 из прибора откачивают воздух. Испаряющиеся молекулы анализируемого вещества пролетают через калиброванное отверстие 2 (диаметр около 0,1 мм) и ионизируются

Рис. XII-7. Схема масс-спектрометра:

1 — камера; 2 — калиброванное отверстие; 3 — катод; 4 — анод; 5 — электрическое поле; 6 — магнитное поле; 7 — щель коллектора; 8 — фотографическая пластинка; 9 — отросток.

потоком электронов, летящих от накаливаемой нити (катода) 3 к аноду 4.

Применяются и другие методы получения положительных ионов. В термоионном источнике анализируемый материал помещается на вольфрамовую нить, которая накаливается. При этом с ее поверхности отрываются как нейтральные молекулы, так и положительные ионы исследуемого вещества. В источ-

нике с ионной бомбардировкой анализируемое вещество подвергается бомбардировке положительными ионами таких газов, как аргон. При этом в результате соударения с поверхности пробы выбиваются молекулы и положительные ионы анализируемого вещества. Положительные ионы могут быть получены и методом вакуумного разряда. Под действием искрового или дугового вакуумного разряда, в котором одним из электродов служит анализируемый материал (иногда из него делают оба электрода), происходит испарение анализируемого вещества с последующей ионизацией вследствие соударений. Таким образом, масс-спектрометрическим методом могут быть исследованы вещества с достаточно высокими температурами испарения.

Полученный тем или другим способом поток положительных ионов анализируемого вещества ускоряется в электрическом поле 5 (напряжение поля V). Остатки неионизированного газа непрерывно извлекаются вакуумным насосом через отросток 9. Быстро движущиеся ионы попадают в магнитное поле 6 напряженностью H . При этом в зависимости от массы иона, его заряда и соотношения ускоряющего напряжения и напряженности магнитного поля эти ионы начинают двигаться по траекториям различного радиуса (r), определяемого по уравнению

$$r = \frac{1}{H} \sqrt{2V \frac{m}{Z}} \quad (\text{XII-1})$$

где m — масса иона;
 Z — заряд иона.

Заряд иона в подавляющем большинстве равен 1, реже — 2 и в очень редких случаях — больше. Ионы, двигающиеся по определенной траектории, проходят через калиброванную щель коллектора 7 и попадают на коллектор. В качестве коллектора, фиксирующего попадающие на него ионы, может служить фотографическая пластинка 8, электрометр и некоторые другие приборы.

Масс-спектрометрия дает возможность решать ряд научных вопросов. Например, этим методом можно определить изотопы различных элементов. На рис. XII-8 приведена масс-спектрограмма германия, на которой заметны полосы изотопов германия 70, 72, 73, 74 и 76. Интенсивность каждой из этих полос пропорциональна относительному содержанию этого изотопа в германии. Этот метод анализа может быть применен и для чисто аналитических задач, например для анализа смесей углеводородов, спиртов и других органических веществ. Каждое



Рис. XII-8. Масс-спектрограммы германия.

вещество дает на масс-спектрограмме ряд полос, среди которых можно всегда найти наиболее интенсивные полосы, соответствующие массовым числам, характерным для данного вещества.

В качестве примера на рис. XII-9, а приведены масс-спектрограммы бутиловых спиртов. Как видно, для нормального бутилового спирта характерно массовое число 56, которое почти

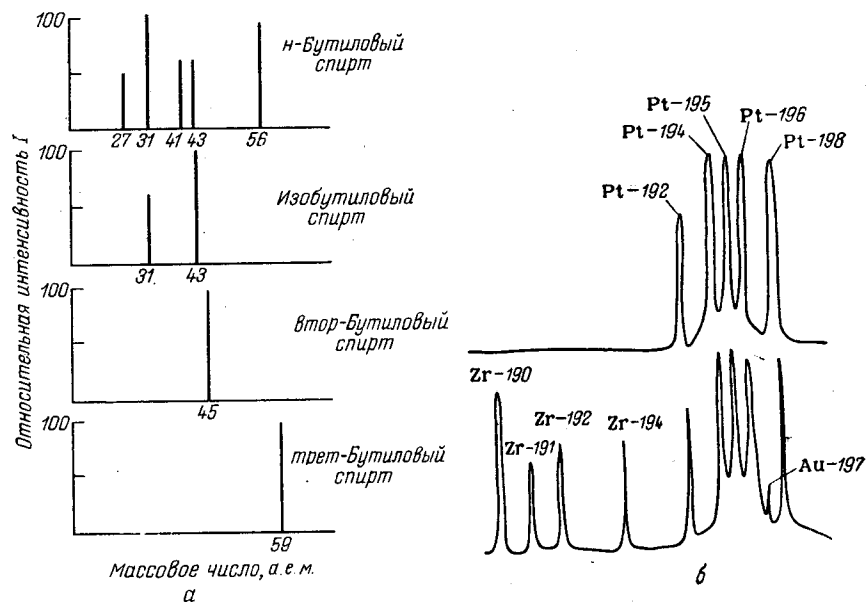


Рис. XII-9. Масс-спектрограмма:

а — изомеров бутилового спирта; б — чистой и загрязненной платины.

отсутствует в других спиртах, для втор-бутилового спирта таким числом является 45, для трет-бутилового спирта таким числом будет 59. Определение изобутилового спирта труднее, так как характерные для него интенсивные полосы, с массовыми числами 43 и 31, дает и *н*-бутиловый спирт. Поэтому его содержание приходится определять по массовому числу 43 с учетом содержания *н*-бутилового спирта.

Таким образом, измеряя интенсивность полос указанных массовых чисел 43, 45, 56 и 59, можем, воспользовавшись приведенными ниже уравнениями, определить содержание бутиловых спиртов в их смеси:

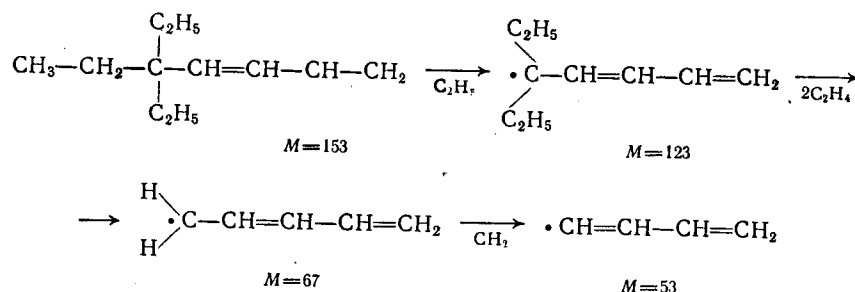
$$\begin{aligned} \text{н-Бутиловый спирт} & x_1 = K_1 \cdot I_{56} \\ \text{втор-Бутиловый спирт} & x_2 = K_2 \cdot I_{45} \\ \text{трет-Бутиловый спирт} & x_3 = K_3 \cdot I_{59} \\ \text{Изобутиловый спирт} & x_4 = K_4 \cdot I_{43} - K_5 \cdot I_{56} \end{aligned}$$

где x — мольная доля соответствующего спирта;
 K — коэффициенты, определяемые опытным путем;
 I — интенсивность полосы данного массового числа.

Для более точных определений приходится решать системы более сложных уравнений.

В некоторых случаях разделение по массам проводят изменением напряжения V при постоянной напряженности магнитного поля или наоборот.

Масс-спектрометрический метод исследования дает ценную информацию о строении органических веществ. Так как в процессе ионизации может происходить разрыв молекул, в масс-спектре можно будет обнаружить осколки вещества, позволяющие предугадать его строение. Например, при масс-спектрометрическом анализе непредельного углеводорода $C_{11}H_{20}$ были обнаружены пики с массовым числом 153, 123, 67 и 53. Это позволило в сочетании с другими методами исследования построить схему распада данного соединения и обратным путем определить его строение. Схема распада может быть представлена следующим рядом:



Этот метод анализа может быть использован для определения следовых примесей в различных веществах. Например, можно определить до $1 \cdot 10^{-5}\%$ аргона в двуокиси углерода. На рис. XII-9, б приведен масс-спектр платиновой фольги и затем той же фольги с нанесенным на нее исследуемым веществом. На втором спектре ясно обнаруживаются пики циркония и следы золота.

В некоторых случаях искровым методом можно произвести локальный анализ включений в металл, послойного его состава, решить и другие вопросы анализа микровключений. Большой интерес представляет сравнительно мало развитая область сочетания газохроматографического разделения, о котором будет рассказано в следующей главе, с масс-спектрометрической идентификацией продуктов хроматографирования.

§ 3. РАДИОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

К радиохимическим методам анализа относятся радиоактивный метод анализа, метод изотопного разбавления, метод радиометрического титрования и некоторые другие.

Радиоактивационный метод основан на использовании свойств ядер изотопов некоторых элементов испускать α - и β -лучи. В этом методе определяемый элемент тем или другим способом превращают в неустойчивый радиоактивный изотоп и по интенсивности его излучения определяют содержание.

Радиоактивные изотопы могут быть получены и искусственным путем при бомбардировке ядер атомов нейтронами, протонами, α -частицами, а также другими методами. Число образовавшихся в результате активации радиоактивных изотопов может быть определено по уравнению

$$N = N_0 \frac{\Phi \sigma \theta}{\lambda} (1 - e^{-\lambda \tau}) \quad (\text{XII-2})$$

где N — число образовавшихся радиоактивных атомов;

N_0 — число атомов в мишени;

Φ — интенсивность бомбардирующего потока частиц, $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$;

θ — содержание атомов активируемого изотопа, %;

λ — постоянная распада образующегося радиоактивного изотопа;

τ — время облучения;

σ — сечение активации — вероятность образования радиоактивных частиц в барнах ($\text{барн} = 10^{-24} \text{ см}^2$).

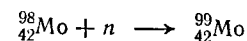
Значения постоянных величин — θ , λ , σ для некоторых элементов приведены в табл. XII-1.

Таблица XII-1. Значения постоянных величин θ , λ , σ для некоторых элементов

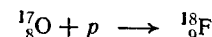
Элемент	Изотоп, реагирующий с нейтронами при облучении	Содержание атомов активируемого изотопа θ , %	Изотоп, образующийся при облучении	Сечение активации σ , барн	Период полураспада	Максимумы в γ -спектре, МэВ
Mn	^{55}Mn	100	$(n) \rightarrow ^{56}\text{Mn}$	13,3	2,6 ч	0,84, 1,81
Al	^{27}Al	100	$(n) \rightarrow ^{28}\text{Al}$	0,21	2,3 мин	1,80
Mg	^{26}Mg	11,1	$(n) \rightarrow ^{27}\text{Mg}$	0,03	9,5 мин	0,83, 1,02
Si	^{30}Si	3,1	$(n) \rightarrow ^{31}\text{Si}$	0,11	2,6 ч	1,5
Co	^{59}Co	100	$(n) \rightarrow ^{60}\text{Co}$	20	5,2 года	1,17 и 1,33

В качестве источника нейтронов для бомбардировки атомов применяются ^9Be , ^{252}Cf и некоторые другие изотопы. Для создания потока вторичных нейтронов получают изотопы ^7Li , ^{10}B и

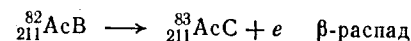
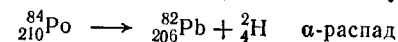
других элементов путем облучения атомов этих элементов в ускорителях или реакторах. В результате поглощения нейтронов получают изотопы с атомным весом на 1 больше и тем же массовым числом:



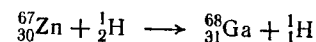
Для активации могут быть использованы протоны, получаемые в циклотронах. В результате бомбардировки ядер протонами образуются изотопы с атомным весом и массовым числом на 1 больше начального. Например



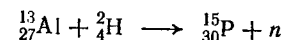
Как известно, ядра некоторых естественных радиоактивных элементов способны самопроизвольно разлагаться, превращаясь в другие элементы с излучением при этом ядер гелия (α -частиц) или электронов (β -частиц). В качестве примера реакций радиоактивного распада можно привести следующие:



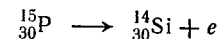
При активации дейтронами, которые также образуются в циклотронах, происходит реакция поглощения дейтрона с одновременным выделением одного или двух протонов. Например



Полученные таким образом искусственные радиоактивные изотопы в большинстве случаев неустойчивы и самопроизвольно распадаются. Например, при бомбардировке алюминия α -частицами протекает реакция



Эта реакция проходит с выделением нейтрона. Образовавшийся при этой реакции изотоп фосфора неустойчив и способен самопроизвольно распадаться по реакции β -распада:



Такие реакции, связанные с искусственным радиоактивным распадом, и используются в прямом радиоактивационном анализе. Каждый из радиоактивных процессов идет с определенной скоростью, характеризуемой периодом полураспада — временем, в течение которого половина образовавшегося радиоактивного элемента разложится. Период полураспада изменяется в очень широких пределах. Например, период полураспада радиоактивного фосфора всего 2,5 мин, период полураспада полония

138 дней, а период полураспада радия 1622 года. Периоды полураспада для некоторых искусственных изотопов приведены выше (см. табл. XII-1). Помимо α - и β -частиц при радиоактивном распаде очень часто излучаются γ -лучи с длиной волны от 0,016 до 0,230 А. Энергия γ -лучей изменяется от 0,05 до 8 МэВ (мегаэлектронвольт).

Радиоактивный распад каждого элемента характеризуется специфическим спектром излучения. Характерные максимумы в γ -спектре некоторых элементов, по которым они могут быть определены, также указаны (см. табл. XII-1).

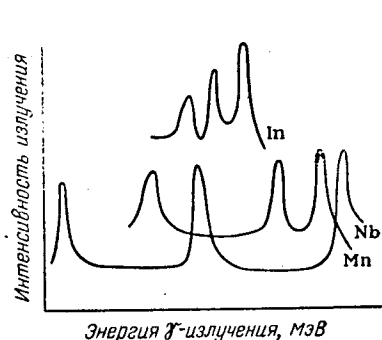


Рис. XII-10. Спектр излучения β -распада.

На рис. XII-10 приведены γ -спектры излучения при β -распаде изотопов индия, марганца и ниобия. Очевидно, что по характеру γ -спектра можно определить природу элемента, испускающего γ -лучи, а по интенсивности излучения — его содержание в исследуемом образце. На рис. XII-11 в качестве примера приведены калибровочные графики для определения марганца и меди в рудах. Марганец определяют по интенсивности γ -излучения с энергией 0,84 МэВ, а медь — по интенсивности излучения с энергией 0,5 МэВ.

Для аналитических целей может быть использовано и γ -излучение искусственно полученных радиоактивных образцов. В этом методе природу элемента, излучающего β -лучи, определяют по периоду полураспада, а его содержание — по интенсивности излучения. Однако в ряде случаев излучения различных элементов совпадают или близки. Например, определению кобальта по линиям 1,17 и 1,33 МэВ мешает железо, дающее линии 1,10 и 1,29 МэВ. Определению сурьмы по линии 0,564 МэВ мешает мышьяк, дающий линию при 0,55 МэВ. Это приводит к необходимости предварительного разделения мешающих эле-

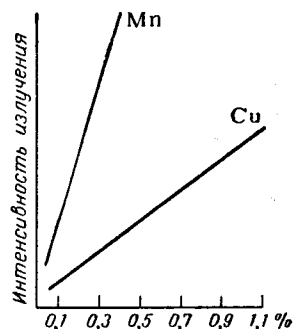


Рис. XII-11. Калибровочный график для радиоактивного определения Mn и Cu.

ментов химическим путем. Железо от кобальта отделяется на катионитной колонке, галлий от сурьмы отделяют экстракцией. Применяют и другие методы разделения, описанные в следующей главе.

Метод радиоактивационного определения с предшествующей химической очисткой примерно на порядок чувствительнее обычного радиоактивационного метода. На рис. XII-12 приведена кривая изменения интенсивности β -излучения во времени для облученного образца алюминия, содержащего марганец и натрий. Как видно из рисунка, кривая изменения интенсивности во времени состоит из трех спрямленных участков. Участок I соответствует распаду наименее устойчивого изотопа $^{13}_{28}\text{Al}$ с периодом полураспада 2,4 мин, участок II соответствует изотопу $^{25}_{56}\text{Mn}$ с периодом полураспада 2,5 ч и участок III распаду радиоактивного изотопа $^{11}_{24}\text{Na}$ с периодом полураспада 14,8 ч. Интерполируя полученные прямые, получаем значение логарифмов активностей для каждого из исследуемых элементов. Построив подобные графики для ряда стандартных образцов, содержащих определенные количества исследуемых элементов, можно построить калибровочный график зависимости начальной интенсивности излучения от содержания определяемого элемента в стандартных образцах, а затем по графику находить содержание этого элемента в исследуемых образцах. Активация как стандартных, так и исследуемых образцов должна осуществляться в строго одинаковых условиях. В некоторых случаях можно произвести расчет по уравнению

$$C_x = C_{\text{ст}} \frac{A_x}{A_{\text{ст}}} \quad (\text{XII-3})$$

$C_{\text{ст}}$ и C_x — концентрации стандартного и исследуемого образцов соответственно;
 A_x и $A_{\text{ст}}$ — активности в начальный момент исследуемого и стандартного образцов соответственно.

Другим вариантом количественного анализа является метод изотопного разбавления. При использовании этого метода к анализируемому веществу, содержащему исследуемый элемент, добавляют известное количество радиоактивного изотопа с определенной удельной активностью. После этого исследуемый

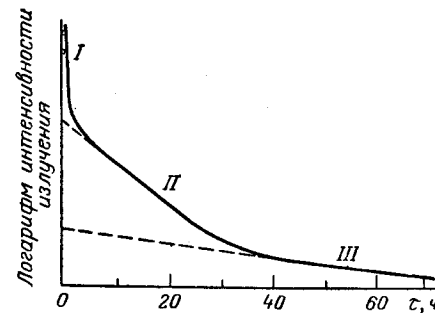


Рис. XII-12. График изменения интенсивности β -излучения во времени.

элемент тем или иным путем (осаждением, экстракцией, электролизом и другими методами) выделяют из анализируемого вещества и определяют его активность.

Если определяемого элемента в исследуемом образце содержится X г и он нерадиоактивен, то добавляют m_0 г того же элемента, но в радиоактивном состоянии с активностью I_0 ; после равномерного распределения добавленного количества изотопа по всему образцу выделяют некоторое количество определяемого элемента m_1 и определяют его активность I_1 . Исходя из соотношения

$$\frac{I_0}{x + m_0} = \frac{I_1}{m_1}$$

находят

$$x = \frac{I_0}{I_1} m_1 - m_0 \quad (\text{XII-4})$$

Если перейти к удельным активностям (α):

$$\alpha_0 = \frac{I_0}{m_0} \quad \alpha_1 = \frac{I_0}{m_0 + m_1}$$

то получаем уравнение

$$x = m_0 \left(\frac{\alpha_0}{\alpha_1} - 1 \right) \quad (\text{XII-5})$$

Если $m_0 \ll m_1$, то это уравнение упрощается

$$x = m_1 \frac{I_0}{I_1} \quad (\text{XII-6})$$

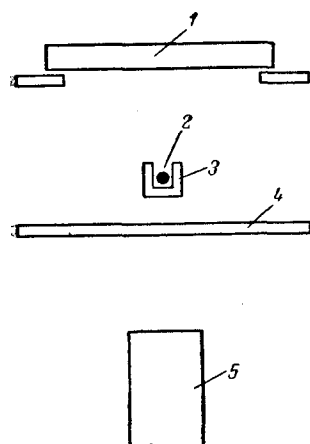


Рис. XII-13. Схема установки для анализа методом отражения β -излучения: 1 — образец; 2 — радиоактивный препарат; 3 — защитная оболочка; 4 — фильтр; 5 — счетчик β -частиц.

Важным условием применения метода изотопного разбавления является равномерное распределение радиоактивного изотопа в исследуемом растворе или образце. Важное значение, как и при всяких выделениях, имеет постоянство состава и чистота выделенного вещества.

До сих пор рассматривались методы радиоактивационного анализа, основанные на способности элементов излучать те или другие радиоактивные лучи. Кроме того, можно использовать способность элементов отражать β -лучи. Схема установки для такого анализа представлена на рис. XII-13. Исследуемый образец 1 подвергается облучению β -частицами, испускаемыми радиоактивным препаратом 2, помещенным в защитную оболочку 3. Отраженные от образца β -лучи проходят сквозь алюминиевый фильтр 4, позволяющий разделять лучи, отраженные от различных элементов, и попадают в счетчик β -частиц 5. При

помощи калибровочного графика можно по интенсивности излучения определить содержание исследуемого элемента в образце.

Косвенный метод радиоактивационного анализа — *радиометрическое титрование* — используется в основном в двух вариантах. В первом из них титрование проводят раствором, содержащим ионы радиоактивного изотопа, которые дают осадок с определяемыми ионами. В процессе титрования измеряют активность раствора. Так как добавленный радиоактивный изотоп выделяется с определяемым ионом в осадок, то активность раствора не повышается. За точкой эквивалентности, когда в растворе появляется избыток радиоактивного рабочего раствора, активность раствора возрастает. На графике изменения активности раствора получим характерный перегиб, по которому легко может быть определена точка эквивалентности (рис. XII-14, 1).

Во втором варианте радиометрического титрования к раствору в качестве индикатора добавляют небольшое количество радиоактивного изотопа определяемого элемента. При этом раствор получает некоторую активность. По мере титрования определяемый ион и его изотоп переходят в осадок, активность раствора снижается и за точкой эквивалентности становится постоянной (рис. XII-14, 2). В обоих случаях определение точки эквивалентности не встречает затруднений. Нередко вблизи точки эквивалентности кривая титрования закругляется, для нахождения ее используют способ, применяемый и в других методах, когда точку эквивалентности находят как точку пересечения спрямленных участков кривой титрования.

В некоторых случаях можно определить радиометрическим титрованием два компонента в растворе. Это возможно тогда, когда растворимости осадков сильно отличаются друг от друга. В раствор добавляют в качестве индикатора радиоактивный изотоп второго элемента. Пока осаждается осадок первого менее растворимого компонента, радиоактивность остается неизменной. Когда начнет оседать второй компонент, радиоактивность падает. Этот момент соответствует первой точке эквивалентности. Когда радиоактивность упадет до нуля — достигнута вторая точка эквивалентности.

Метод радиометрического титрования может быть успешно использован в сочетании с экстракцией, описанной в следующей

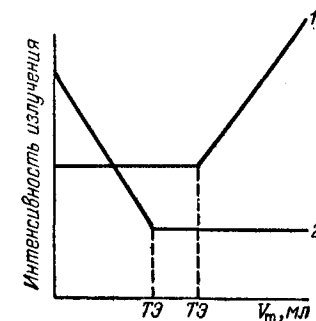


Рис. XII-14. Графики радиометрического титрования.

главе. Водную фазу титруют в присутствии органического растворителя, не смешивающегося с водой. Образующийся в процессе титрования комплекс экстрагируется растворителем. При этом можно получить три типа кривых (рис. XII-15). В первом случае радиоактивный ион титруется неактивным реагентом.

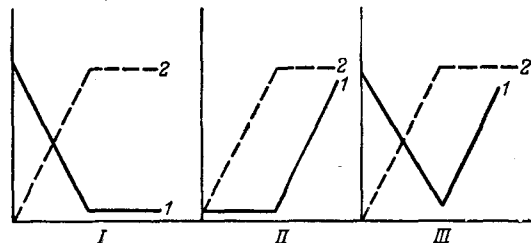


Рис. XII-15. Графики радиометрического титрования с экстракцией:
1—водная фаза; 2—органическая фаза.

Активность водной фазы в процессе титрования падает, а органической — возрастает. В точке эквивалентности наблюдается перегиб кривых титрования (I). Во втором случае неактивный ион титруют активным реагентом. В процессе титрования активный реагент в виде комплекса переходит в органическую фазу и активность ее возрастает. В точке эквивалентности активность органической фазы достигает максимума и остается постоянной, а активность водной фазы возрастает за счет избытка реагента (II). В третьем случае активный ион титруют активным реагентом, на кривых активности водной и органической фаз будут наблюдаться четкие перегибы (III). Таким методом, как и методом осаждения, можно определять в растворе несколько катионов.

В литературе описано определение ряда элементов методом радиометрического титрования. Например, многие элементы титруются фосфатом с радиоактивным фосфором; медь и цинк титруются с применением радиоактивного цинка как индикатора и т. д.

Для прямого радиоактивационного анализа основным прибором является источник активизирующего излучения. Как уже указывалось, для активации элементов применяют бомбардировку их частицами большой энергии: протонами, дейтронами, α -частицами или нейтронами. В качестве источника протонов, дейтронов с большими энергиями применяют различные ускорители заряженных частиц — циклотроны, фазотроны и др. Помещая в мишень такого прибора исследуемый объект, через определенное время получают активированный материал. Для

получения потока нейтронов для активации применяют полонийбериллиевый источник нейтронов. Активность материала зависит от времени облучения и должна быть при выполнении определения строго стандартизированной.

Для определения интенсивности радиоактивного β - или α -излучения применяют счетчик (рис. XII-16). В центр стеклянной трубки 1 помещается электрод 2, на внутренней поверхности трубки находится цилиндрический электрод 3. К электродам подводится высокое напряжение порядка 1000—1500 В. В обычных условиях ток в цепи не течет. Если через слюдяное окошко 4 в трубку попадает радиоактивная α - или β -частица, то она вызывает ионизацию газа, которым заполнена трубка, и в цепи возникает импульс тока, регистрируемый счетчиком. Таким образом можно подсчитать число частиц, попавших в трубку от излучающего объекта за определенное время, и определить относительную активность исследуемого препарата.

Для изучения γ -спектров применяют гамма-спектрометры, блок-схема одного из которых приведена на рис. XII-17. γ -Лучи от источника попадают на кристалл сцинтиллятора 1, в качестве которого применяют

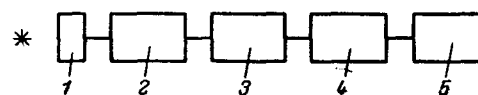


Рис. XII-17. Блок-схема прибора для излучения β -спектров:

1—сцинтиллятор; 2—фотоэлектронный умножитель; 3—усилитель; 4—анализатор амплитуд; 5—счетное устройство.

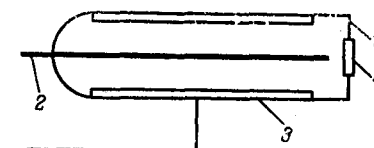


Рис. XII-16. Счетчик α - и β -излучений:

1—трубка; 2, 3—электроды; 4—окошко.

NaI—Te, ZnS—Ag и др. γ -Лучи, попавшие на кристалл, вызывают вспышку света, интенсивность которой зависит от энергии этих лучей. Возникший световой поток попадает в фотоэлектронный умножитель 2, где

превращается в электрические импульсы различной амплитуды. Импульсы усиливаются в усилителе 3 и попадают в анализатор амплитуд 4, в котором происходит разделение входящих импульсов по амплитудам. Вся область γ -спектра может быть разделена на ряд каналов, соответствующих определенной области амплитуд и, следовательно, определенной области энергий γ -лучей.

В некоторых конструкциях число каналов достигает 200 и более, и ширина каждого соответствует около 0,05 МэВ. Из анализатора импульсы попадают в счетное устройство 5, которое регистрирует число импульсов в единицу времени, выходящих из соответствующего канала анализатора. Суммируя

показания счетного устройства, получаем γ -спектр излучаемого источника.

Для радиометрического титрования применяют установку, изображенную на рис. XII-18. Титруемый раствор помещают в сосуд 1, в который из бюретки 2 добавляют рабочий раствор.

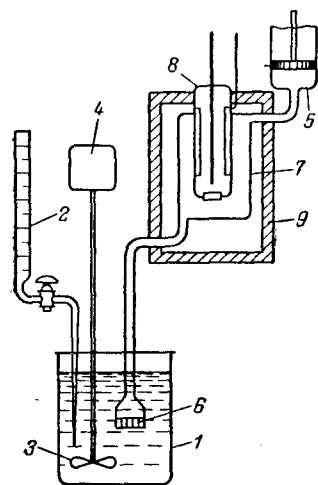


Рис. XII-18. Схема установки для радиометрического титрования:

1—сосуд; 2—бюретка; 3—мешалка; 4—мотор; 5—насос; 6—фильтровальная пластинка; 7—камера; 8—счетная трубка; 9—свинцовый футляр.

Жидкость в сосуде перемешивается мешалкой 3, вращающейся при помощи мотора 4. В процессе титрования раствор из сосуда для титрования при помощи насоса 5 через фильтровальную пластинку 6 засасывается в камеру 7, в которой помещена счетная трубка 8, регистрирующая радиоактивность раствора. Камера 7 и счетная трубка помещены в защитный свинцовый футляр 9. После окончания измерения отобранный раствор возвращается обратно в сосуд для титрования, и титрование продолжается. По показаниям счетчика трубки строят кривую титрования в координатах активность—объем реагента, на которой, как указано выше, определяют точку эквивалентности.

Быстрота проведения, отсутствие операций отделения, концентрирования и других, а также чувствительность метода дают возможность широко применять радиоактивационный метод анализа почти во всех областях

производства. Этим методом можно определить большинство элементов периодической системы. В табл. XII-2 приведены некоторые элементы, которые могут быть определены этим методом.

Таблица XII-2. Некоторые элементы, определяемые радиоактивационным методом анализа

Чувствительность, %	Элементы
10^{-5} — 10^{-6}	Ca, Si, S, Fe, Zr, Bi
10^{-6} — 10^{-7}	Ni, Zn, Ge, Mo, Ag, Cd, Pt, Hg, Ce
10^{-7} — 10^{-8}	P, Cr, Co, Gd, Sb, Os, Pb
Выше 10^{-8}	Mn, Cu, In, W, Au, Sm

Описано определение вольфрама, ниобия, свинца и ряда других элементов методом отражения β -лучей. Этот метод представляет особый интерес, так как позволяет проводить определение, не нарушая цельности образца.

Метод радиохимического анализа широко применяется для решения ряда физико-химических вопросов и определения важных аналитических и физико-химических констант. Этим методом успешно определяют растворимость и произведение растворимости малорастворимых осадков. Он может быть использован для изучения процессов экстракции и определения констант распределения. При изучении электрохимических процессов его можно использовать для определения токов обмена. В физической химии этот метод используется для исследования кинетики различных реакций, исследования катализаторов, поверхностных процессов. В органической химии применение метода «меченых атомов» позволяет полнее выявить механизм сложных органических и биохимических реакций.

§ 4. РЕЗОНАНСНЫЕ МЕТОДЫ

В практику физических методов анализа внедряют *резонансные методы анализа*. К этим методам в первую очередь относятся методы *ядерного магнитного резонанса (ЯМР)* и *электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)*.

Ядра атомов ряда элементов обладают парамагнитными свойствами. Возникновение ядерного парамагнетизма связано с тем, что ядра, вращаясь вокруг оси, обладают некоторым моментом количества движения. Квантовая механика связывает магнитный момент ядра с его моментом количества движения. Магнитный момент ядра определяется по уравнению

$$\mu = \frac{h}{2\pi} \gamma I \quad (\text{XII-7})$$

где γ — гиромагнитное отношение;

I — спин ядра, равный $1/2n$ (n — целое число).

Для ядер, у которых $I = 0$, магнитный момент отсутствует. К таким ядрам относятся ^{12}C , ^{16}O и др. В зависимости от направления вращения ядра магнитный момент может быть положительным ($+\mu$) и отрицательным ($-\mu$).

Во внешнем магнитном поле напряженностью H_0 происходит расщепление энергетических уровней ядер. Энергия ядер на различных уровнях составляет $-\mu H_0$ и $+\mu H_0$. Энергия перехода с уровня на уровень равна $2\mu H_0$. Переход с низшего уровня энергии на высший может осуществляться при поглощении энергии, источником которой служит внешнее электрическое поле определенной частоты. Резонансную частоту, при которой будет происходить поглощение ядрами энергии, определяют по уравнению

$$h\nu = 2\mu H_0 \quad (\text{XII-8})$$

Подставляя значение μ , получают:

$$h\nu = 2 \frac{h}{2\pi} \gamma H_0$$

или

$$\nu = \frac{\gamma}{\pi} H_0$$

Для ядер, у которых $J = 1/2$, формула принимает вид

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} H_0$$

Следовательно, для ядер атомов каждого элемента в зависимости от значения γ существует своя частота, при которой ядра резонируют в постоянном магнитном поле. По величине эта частота относится к области радиоволн, и поэтому при изучении ядерного резонанса ядро в магнитном поле подвергают воздействию радиочастотного излучения. Спин ядра определяется порядковым номером элемента и его массовым числом. По этому признаку различают 4 группы элементов:

Массовое число	Порядковый номер	Спин	Элементы
Четное	Четный	Нуль	$^{12}_6\text{C}$, $^{16}_8\text{O}$
Четное	Нечетный	Целое число	$^{14}_7\text{N}$
Нечетное	Четный	$1/2 (2n - 1)$	$^{33}_{16}\text{S}$, $^{13}_6\text{C}$
Нечетное	Нечетный	$1/2 (2n - 1)$	$^{31}_{15}\text{P}$

Последние две группы элементов наиболее пригодны для исследования методом ядерного магнитного резонанса. Для каждого ядра при постоянном значении γ и J между резонансной частотой и напряженностью внешнего магнитного поля существует определенная пропорциональность. Для ядер некоторых элементов в табл. XII-3 приведены значения частоты ν_r и напряженности магнитного поля H_p , при которых наступает явление

Таблица XII-3. Константы ядер некоторых атомов

Элемент	J	γ_0	ν_r , МГц ($H_0 = 10\,000$ эрстед)	H_p , эрстед ($\gamma = 20$ МГц)
^1H	$1/2$	26 753	42,577	4 697
^{19}F	$1/2$	25 179	40,055	4 993
^{13}C	$1/2$	6 728	10,705	18 633
^{31}P	$1/2$	10 840	18,235	11 604

резонанса (в первом случае при условном постоянном значении напряженности магнитного поля 10 000 эрстед, во втором случае при условной постоянной наложенной частоте 20 МГц).

Ядра одного элемента всегда находятся в различных энергетических состояниях. Число ядер в данном энергетическом состоянии, или заселенность данного уровня, подчиняется принципу Больцмана и зависит от температуры. В любых условиях между ядрами, находящимися в различных энергетических состояниях, существует равновесие, и вероятности переходов из одного состояния в другое или соответственно количество перешедших ядер равны между собой. В поле высокой частоты (радиочастотное поле) под влиянием резонансной частоты увеличивается число переходов с низшего уровня на высший. Это приводит, в свою очередь, к увеличению вероятности самопроизвольного спонтанного обратного перехода с высшего уровня на низший. В конечном счете в некоторый момент времени наступит состояние равновесия и поглощение резонансной частоты прекратится — наступит эффект насыщения. Если теперь отключить магнитное поле, то процесс спонтанного перехода к первоначальному распределению ядер на высшем и низшем уровнях длился бы бесконечно медленно. Однако в результате тепловых движений, взаимодействия ядер и хаотического возникновения локальных магнитных полей, взаимодействующих с полями ядер, система возвращается к первоначальному состоянию значительно быстрее. Следовательно, в системе, находящейся в магнитном поле, осуществляется непрерывный переход ядер как с нижнего уровня энергии на верхний под влиянием резонансного поглощения, так и обратный переход за счет тепловых движений, взаимодействия спина ядра с колебаниями решетки (спин-решеточная релаксация) и спина ядра с магнитными моментами ядер ближайшего окружения (спин-спиновая релаксация).

Среднее время жизни ядра в данном состоянии определяется временем спин-решеточной релаксации T_1 и спин-спиновой релаксации T_2 . Оно характеризует время достижения теплового равновесия в данной системе. Среднее время жизни ядра зависит от природы исследуемого вещества: чем больше в нем магнитных ядер и чем больше их магнитный момент, тем время спин-решеточной релаксации меньше. Присутствие свободных радикалов, парамагнитных ионов, обладающих очень большими магнитными моментами, резко сокращает это время. Время релаксации зависит и от агрегатного состояния вещества: наибольшее оно в кристаллах и измеряется минутами, в газах и маловязких жидкостях порядка секунд. Например, у чистого бензола время спин-решеточной релаксации равно 19,3 с. В растворе сероуглерода в связи с уменьшением вязкости и

изменением межмолекулярных взаимодействий оно увеличивается до 60 с, а в присутствии воздуха за счет растворенных парамагнитных молекул кислорода уменьшается до 2,7 с.

Временем спин-решеточной и спин-спиновой релаксации данных ядер определяют возможность определения их методом ЯМР. Чем они меньше, тем выше концентрации ядер, обладающих магнитными моментами, и тем больше сигнал ЯМР.

Для того чтобы наблюдать явление ядерного магнитного резонанса — ЯМР, излучают поглощение исследуемого вещества

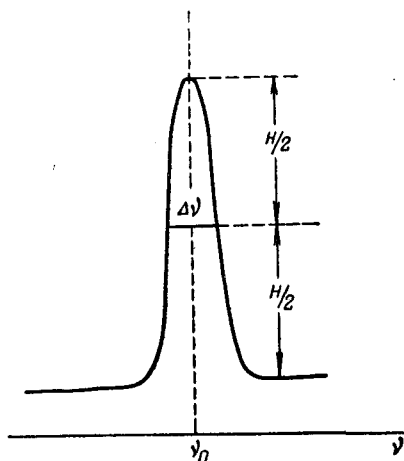


Рис. XII-19. Сигнал ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

нансно поглощение происходит не только при определенной частоте, но и частично при частотах, близких к ней. Ширина пика, или линии ЯМР-поглощения, измеряется на половине высоты пика и зависит от времени спин-решеточной T_1 и спин-спиновой T_2 релаксации. На ширину полос поглощения оказывают влияние аппаратные неоднородности магнитного поля прибора, учитываемые членом $\gamma_{\text{пр}}$ в уравнении (XII-9). Общая формула для определения ширины полосы ЯМР-поглощения имеет вид:

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi T_1} + \frac{1}{2\pi T_2} + \gamma_{\text{пр}} \quad (\text{XII-9})$$

Обычная ширина ЯМР-линии порядка десятых герца, но иногда увеличивается и до целых герцев. Чем она ниже, тем выше разрешающая способность ЯМР.

Для твердых тел $T_1 \gg T_2$ и основной является спин-спиновая релаксация. Для жидкостей обе релаксации соизмеримы между

при различной частоте электрического поля (20—100 МГц) в постоянном магнитном поле (порядка десятков тысяч герц) или при постоянной частоте электрического поля (20, 40, 60 или 100 МГц) и переменном магнитном поле. Последний метод применяют чаще.

На графике зависимости интенсивности резонансного поглощения от наложенной радиочастоты при постоянном магнитном поле или от интенсивности магнитного поля при постоянной радиочастоте образуется характерный сигнал в виде пика (рис. XII-19). Такой вид кривой поглощения связан, во-первых, с тем, что резонансно

собой и оба первых члена уравнения (XII-9) должны учитываться при определении уширения.

До сих пор рассматривалось поведение ядер, свободных от электронных оболочек. Однако в действительности ядра элементов всегда окружены электронными оболочками и находятся под влиянием ядер и электронных оболочек других элементов. Электронные оболочки экранируют ядро, поэтому условия резонанса у такого ядра будут иные, чем у ядра, свободного от электронных оболочек. Таким образом, резонансные частоты ядер, окруженных электронами или другими атомами или ионами элементов, отличаются от резонансной частоты гипотетического свободного ядра — наблюдается сдвиг резонансной частоты.

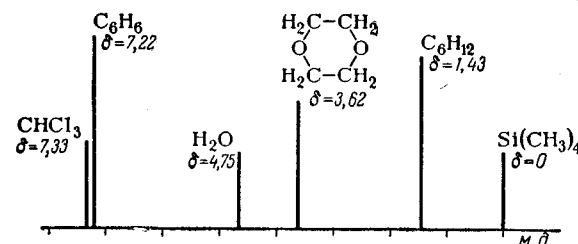


Рис. XII-20. Шкала сигналов нулевых веществ для ЯМР.

Резонансную частоту свободного ядра определить практически нельзя, поэтому возникает необходимость выбора точки нулевого отсчета для ядер данного элемента. Такое вещество должно легко получаться в чистом состоянии и содержать ядра одного типа. Для ядер каждого элемента выбирают вещество, резонансная частота которого принимается за нулевую, и от нее отсчитывают сдвиги резонансной частоты ядер этого иона в различных соединениях. В некоторых случаях имеется набор таких веществ, из которых можно выбрать наиболее удобное для данного исследования. Например, для определения протона используют в качестве веществ нулевого отсчета вещества, указанные на рис. XII-20. Шкала составлена относительно тетраметилсилана, в котором резонансная частота входящего в него иона водорода условно принята за нулевую. Сдвиги, расположенные в области меньших магнитных полей, т. е. справа от частоты водорода тетраметилсилана, считаются положительными; сдвиги, расположенные в области больших полей, т. е. слева от этой частоты, — отрицательными. Выбор эталона зависит от свойств анализируемого объекта. Необходимо выбирать такой эталон, резонансная частота которого была бы не очень далека от резонансной частоты исследуемого ядра.

Эталон должен растворяться в применяемом растворителе, если исследуются растворы, и не должен взаимодействовать с исследуемым веществом.

Характеристикой ядра в данном соединении является сдвиг резонансной частоты относительно частоты стандартного вещества. Точное измерение напряженности магнитного поля или частоты неудобно и связано с возможными большими ошибками. Поэтому для характеристики сдвигов δ резонансных частот используют условную единицу — м. д. — миллионные доли магнитного поля H_0 или рабочей частоты ЯМР-спектрометра ν :

$$\delta = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} 10^6 = \frac{\Delta H}{H_0} 10^6 \quad (\text{XII-10})$$

Сдвиг резонансной частоты, как указывалось выше, зависит от экранирования ядра электронами. Например, сдвиг резонансной частоты ядра водорода относительно резонансной частоты протона в тетраметилсилане равен для протона — 20,9 м. д., для атома водорода — 3,16 м. д. и для протона в молекуле водорода + 5,16 м. д.

Для характеристики влияния частиц, с которыми связан протон, можно привести следующие данные. Для фтористого водо-

Таблица XII-4. Сдвиги резонансных частот ядер некоторых элементов

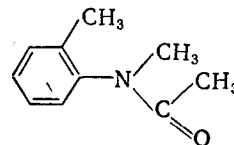
Ядро элемента	Вещество для нулевого отсчета	Сдвиги резонансных частот							
^1H	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	CH_3COOH^*	C_6H_6^*	CH_3OH	SiH_4^*	CH_4^*	H^*Cl	H^*I	
		—11,37	—7,27	—3,47	—3,14	—0,14	+0,31	+13,11	
^{19}F	CCl_3F	CF^*Br_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3^*$	$(\text{CF}_2)_4$		$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiF}^*$			
		—8,85	+63,95	+138,03		+219,42			
	CF_3COOH	PF_3^*	PF_5^*	CCl_3F^*					
		—42,3	—0,7	—78,0					
^{14}N	NO_2^*	N_2^*H_4	CN^*^-	N_2^*	N^*CS^-		$\text{CH}_3\text{N}_2\text{O}^*$		
		+566	+380	+268	+405		+254		
^{16}O	H_2O	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^*\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CO}^*\text{OH}$	SO_2^*	$\text{CH}_3\text{O}^*\text{H}$	D_2O^*			
		0	—220	—540	+37	+3			
^{31}P	H_3PO_4 (85%-ная)	P^*H_3	P^*Cl_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}^*\text{Cl}_2$		P^*SCl_3			
		+241	—215	—162		—28,8			

* Звездочкой отмечены атомы, сдвиги ядер которых регистрируются.

рода сдвиг резонансной частоты протона + 7,35 м. д., у хлористого водорода + 10,31, для бромистого водорода + 14,21 и для иодистого водорода + 23,11. Сдвиги резонансных частот для соединений, содержащих ядра некоторых элементов, приведены в табл. XII-4.

Сдвиг резонансной частоты для растворенных веществ зависит от природы растворителя. На рис. XII-21 приведен ЯМР-спектр сложного органического вещества в дейтерохлороформе и бензоле. Как следует из рисунка, при смене растворителя происходит не только сдвиг резонансных частот, но и появление новых линий и расщепление некоторых из них. При этом многие растворители способны сами давать ЯМР-сигналы в определенных областях, и в этих областях они маскируют сигналы исследуемых веществ. В табл. XII-5 приведены свойства некоторых растворителей, используемых при анализе органических веществ.

Как видно из таблицы, сдвиг исследуемого протона зависит, правда в данном случае немного, от растворителя. При исследовании сложных соединений получается сложный ЯМР-спектр, в котором каждый сигнал соответствует определенной части соединения или определенной группе атомов. На рис. XII-22, а приведен ЯМР-спектр протонов, его называют также протонный магнитный резонанс, ПМР, сложного органического соединения: N-ацетил-N-метил-о-толуидина:



В него входят протоны 4 групп: C_6H_4^* , $-\text{CH}_3^*$, $=\text{N}-\text{CH}_3^*$, $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3^*$ и, соответственно сказанному выше, протоны, отмеченные «*», каждой группы обладают своим сдвигом резонансной

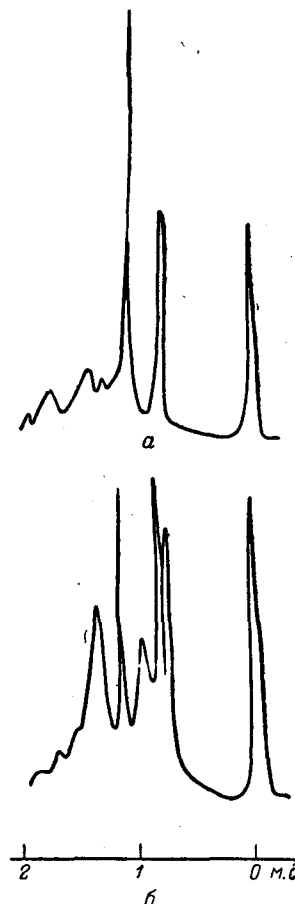


Рис. XII-21. Спектры ЯМР сложного органического вещества в различных растворителях: а — в дейтерохлороформе; б — в бензоле.

Таблица XII-5. Свойства некоторых растворителей

Растворитель	Формула	Собственный сдвиг	Сдвиг для одного из протонов исследуемого вещества
Ацетон	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	2,09	1,18
Хлороформ	CHCl_3	7,33	1,24
Циклогексан	C_6H_{12}	1,43	1,12
Четыреххлористый углерод	CCl_4	—	1,15

частоты. На ПМР-спектре получаем соответственно 4 сигнала. Таким образом, зная табличные значения резонансных сдвигов протонов и других ядер определенных групп, можно решить

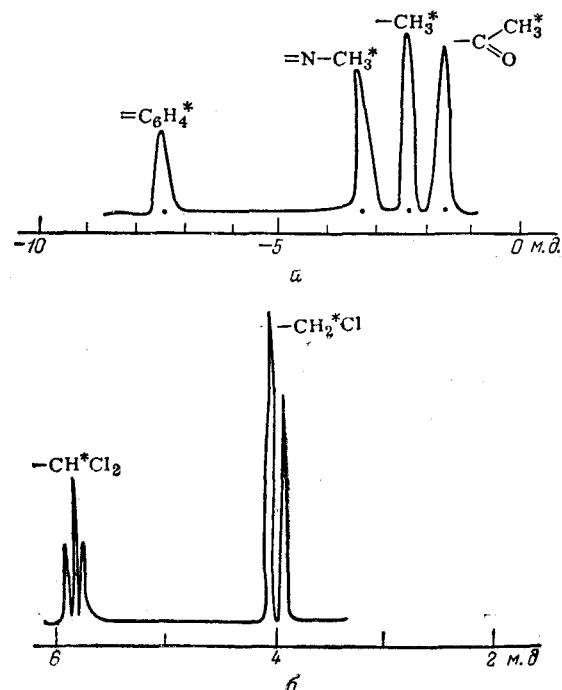


Рис. XII-22. Спектры ЯМР N-ацетил-N-метил-о-толуидина (а) и 1,1,2-трихлорэтана (б).

обратную аналитическую задачу — какие группы присутствуют в данном соединении. На характер ЯМР-сигнала оказывает сильное влияние разрешающая способность применяемого прибора. На приборах высокой разрешающей способности вместо

одиночных пиков получаем расщепление пиков на более тонкие структуры, отражающие магнитные взаимодействия между ядрами, входящими в данную группу. На рис. XII-22, б приведен тонкий ЯМР-спектр 1,1,2-трихлорэтана. Сигналы от протона группы $-\text{CH}^*\text{Cl}_2$ и группы CH_2^*Cl состоят из двух групп пиков — первая из трех и вторая из двух пиков. Расшифровка таких тонких сигналов представляет большие трудности.

Спектр ЯМР может быть использован и для количественных определений. Количественной характеристикой сигнала ЯМР является его площадь пика, пропорциональная концентрации групп, дающих сигнал. Сравнивая площадь пика исследуемого вещества с площадью пика стандарта, можно определить концентрацию данных ядер в исследуемом веществе. Можно использовать также метод добавок, известный из описаний других физико-химических методов. При проведении количественных определений основное внимание надо обращать на создание условий, не допускающих достижения состояния насыщения, при котором количественные характеристики естественно опадают.

Принципиальная схема установки для наблюдения ядерного или протонного магнитного резонанса приведена на рис. XII-23. Между постоянными магнитами 1 в индукционной катушке 2 помещается ампула с исследуемым веществом 3. При помощи генератора 4 создается переменное магнитное поле. Генератор связан электрической цепью с самописцем 8, на горизонтальной оси диаграммной ленты откладывается напряженность магнитного поля. На индукционную катушку 2 от генератора высокой частоты 5 через мост 6 подаются сигналы высокой частоты, которые возвращаются обратно в катушку, проходят через детектор и усилитель 7 и поступают на самописец 8. При изменении напряженности магнитного поля при постоянной частоте сигналов или при изменении частоты сигналов при постоянном магнитном поле в определенный момент наступает явление резонанса, которое будет записано самописцем в виде пика. Эта запись и подвергается последующей расшифровке.

Метод ядерного магнитного резонанса широко применяется в химии, особенно в органической. Как и ИК-спектроскопия, этот метод особенно ценен для определения структуры

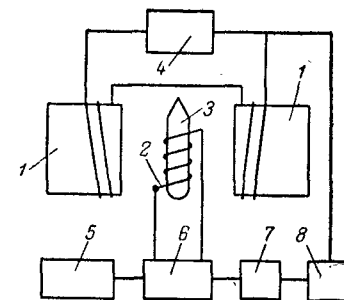


Рис. XII-23. Блок-схема установки для наблюдения ЯМР: 1 — постоянные магниты; 2 — индукционная катушка; 3 — ампула с исследуемым веществом; 4 — генератор; 5 — генератор высокой частоты; 6 — мост; 7 — усилитель; 8 — самописец.

органического соединения, входящих в него функциональных групп, а также их положений (орто-, пара- или мета-). По ЯМР-спектрам в ряде случаев можно уточнить строение органических соединений. Так как ЯМР-спектр регистрирует ядра элементов, главным образом протонов, а ИК-спектр функциональные группировки, первый из них значительно проще и легче расшифровывается.

Метод ЯМР-спектроскопии может быть использован не только для исследования протонов, собственно ПМР-спектроскопия, но и для исследования некоторых других ядер в органических соединениях. Из таких исследований наибольшее значение имеют исследования соединений, содержащих ядра очень распространенных изотопов фтора ^{19}F , фосфора ^{31}P , азота ^{14}N . Спектры некоторых атомов, например ^{13}C , из-за малой распространенности этого изотопа получить и расшифровать трудно. Как и другие физико-химические методы, ЯМР-спектроскопия может быть использована для непрерывного наблюдения за протеканием ряда химических процессов: гидролиза, протонизации, обменных реакций и др. Важной особенностью ЯМР-спектроскопии является возможность с ее помощью обнаруживать промежуточные продукты реакций, что позволяет установить стадии реакций с органическими веществами.

Проведение исследований в изолированных ампулах является особенно ценным при анализе ядовитых и сильнодействующих органических веществ, как, например, фтор- и фосфорорганические соединения.

Близким к методу ЯМР является метод ядерного квадрупольного резонанса — ЯКР. Ядра, отклоняющиеся от сферической симметрии и находящиеся в несимметричном окружении, обладают определенным квадрупольным моментом. Как и при ядерном магнитном резонансе, при взаимодействии высокочастотного внешнего поля с ядром, обладающим квадрупольным моментом, возникает описанное выше явление резонанса, которое может быть исследовано так же, как явление магнитного резонанса. Так как сигналы ЯКР обычно менее интенсивны, чем сигналы ЯМР, в ЯКР-спектроскопах приходится применять генераторы больших мощностей и больших частот, иногда до 1000 МГц. В отличие от ЯМР исследования ЯКР проводят без внешнего магнитного поля. В табл. XII-6 приведены значения квадрупольного момента для ядер некоторых распространенных элементов.

Как следует из табл. XII-5 и XII-6, у ядер элементов, определяемых методом ЯМР, квадрупольный момент отсутствует, но зато он достигает больших значений у ядер ряда других элементов. Это позволяет использовать метод ЯКР для исследования некоторых неорганических соединений, что мало возможно методом ЯМР.

Таблица XII-6. Значения квадрупольного момента

Элемент	Естественное содержание, %	Спин ядра	Квадрупольный момент, 10^{-23} см^2	Элемент	Естественное содержание, %	Спин ядра	Квадрупольный момент, 10^{-23} см^2
^{19}F	10,7	1/2	—	^{55}Mn	100	5/2	0,3
^{27}Al	100	5/2	0,149	^{75}As	100	3/2	0,27
^{31}P	17,2	1/2	—	^{127}I	100	5/2	—0,59

Третьим видом резонансного метода является электронный парамагнитный резонанс (ЭПР). Как и у ядра, магнитные свойства у электрона определяются магнитным квантовым числом. В постоянном магнитном поле происходит расщепление энергетических уровней электронов, между которыми создается разность энергий:

$$\Delta E = g\beta H \quad (\text{XII-11})$$

где g — фактор спектроскопического расщепления;
 β — магнетон Бора $0,9273 \cdot 10^{-20}$, эрг/эрсед;
 H — напряженность магнитного поля.

Как и при ядерном магнитном резонансе, под влиянием высокочастотного поля может наступить явление электронного парамагнитного резонанса, при котором электрон с нижнего уровня энергии переходит на высший. Резонансную частоту, как и для ЯМР, определяют по уравнениям:

$$h\nu_p = g\beta H \quad \text{и} \quad \nu_p = \frac{g\beta H}{h} \quad (\text{XII-12})$$

Задачей ЭПР является определение резонансной частоты при постоянном магнитном поле или, наоборот, величины магнитного поля при постоянной частоте. Высказанные ранее рассуждения о процессах перехода ядер на энергетических уровнях в полной мере относятся и к электрону. Как и ядро, электрон в магнитном поле характеризуется временем спин-решеточной T_1 и спин-спиновой T_2 релаксации, время этих релаксаций определяет ширину и форму линии ЭПР.

Если рассматривать сложные атомы, содержащие много электронов, то среди них, как известно, имеются электроны с разными проекциями спинов. Магнитные моменты двух спаренных электронов с разными проекциями взаимнопогашаются, и магнитные свойства в этом случае не появляются. Следовательно, электронный парамагнитный резонанс можно наблюдать только для элементов, имеющих неспаренные электроны. К ним относятся олово, железо, платина и др.

Парамагнитными свойствами обладают некоторые соединения, в которых есть неспаренные электроны, как, например, NO, O₂ и др. Особенно интересно изучение методом ЭПР парамагнитных радикалов, как, например, $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, $\dot{\text{C}}\text{H}_2-\dot{\text{C}}\text{F}-\text{CF}_2$, $\dot{\text{O}}\text{C}_6\text{H}_4-\dot{\text{O}}$ и ряда других.

Как и сигнал ЯМР, сигнал ЭПР имеет вид пика, ширина которого на половине высоты обратно пропорциональна времени релаксации. У сложных частиц спектр ЭПР характеризуется фактором спектроскопического расщепления, положением и формой линии, тонкой и сверхтонкой ее структурой.

По квантовой теории разрешенным переходом является переход между состояниями, разность проекций магнитного момента которых равна единице. На рис. XII-24, а и б приведены уровни энергии электронов и возможные переходы для электронных состояний со спином $1/2$ и $3/2$. Все три перехода соответствуют одной частоте и в ЭПР-спектре сливаются в одну линию (рис. XII-24, г). Однако в ионных кристаллах под воздействием внутрискристаллического поля такое распределение несколько нарушается (рис. XII-24, в) и линия спектра расщепляется на три (рис. XII-24, г). В спектрах ЭПР особенно ценную информацию дает сверхтонкое и суперсверхтонкое расщепление линий. Сверхтонкое расщепление обусловлено влиянием магнитного поля самого ядра атома. В этом случае уравнение (XII-12) принимает вид:

$$h\nu_p = g\beta(H \pm \Delta H_0) \quad (\text{XII-13})$$

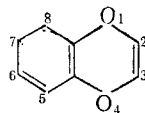
где ΔH_0 — вклад в напряженность магнитного поля самого ядра.

Наконец, на поведение электрона в поле сложного соединения, например комплекса, оказывают влияние и ядра соседних атомов или ионов, для этого случая приведенное уравнение еще больше усложняется

$$h\nu = g\beta(H + \Delta H_0 + \Delta H) \quad (\text{XII-14})$$

где ΔH — вклад в напряженность магнитного поля соседних ядер.

В качестве примера на рис. XII-24, д приведен ЭПР-спектр 1,4-нафтосемихинона:



В этом спектре под влиянием протонов в положениях 2 и 3 кроме основной центральной группы сигналов II возникают дополнительные группы I и III. Расщепление линий внутри групп связано с влиянием протонов в положениях 5, 6, 7 и 8. Благодаря этому влиянию в каждой группе помимо центрального пика в

возникают пики а, б, г и д. Чем сложнее органическая молекула, тем сложнее ее ЭПР-спектр, на нем возникают не только тонкие, но и сверхтонкие структуры, расшифровка которых очень трудна.

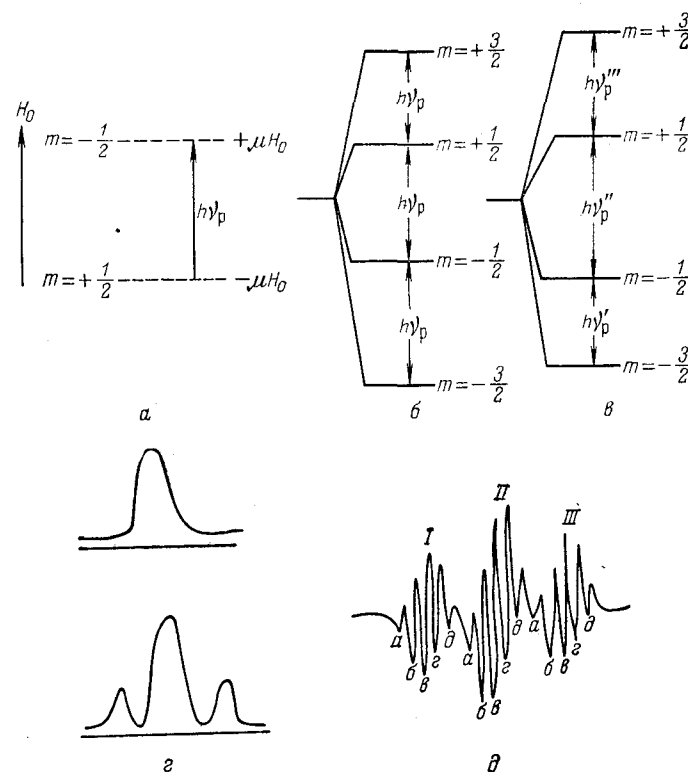


Рис. XII-24. Схема уровней энергии электрона:

а — для электрона со спином $1/2$; б — для электрона со спином $3/2$; в — для электрона со спином $1/2$ с нарушением равномерности распределения; г — примеры линий ЭПР; д — сложный ЭПР-спектр.

Спектр электронного парамагнитного резонанса получают на приборах, сходных с приборами для получения спектров ядерного магнитного резонанса. Наблюдения проводят с проходным (рис. XII-25, а) и отражательным (рис. XII-25, б) резонатором. В обеих схемах высокочастотное напряжение от генератора I поступает в резонатор 3, в который помещается кювета с образцом 4. Частота наложенного высокочастотного поля контролируется измерителем 2. Прошедший или отраженный сигнал проходит через детектор 5, усилитель токов 6 и поступает на самописец 7. Сюда же поступает сигнал модулированного при помощи катушек 8 магнитного поля. Таким образом самописец фиксирует

спектр ЭПР — зависимость частотного сигнала от напряженности магнитного поля.

В схеме с отражательным резонатором на детектирование поступает часть отраженного сигнала, деление которого происходит в делителе 9, а остальная часть поступает в поглощающую нагрузку 10.

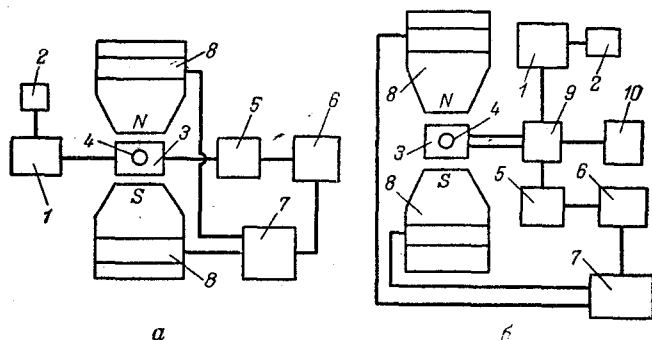


Рис. XII-25. Блок-схемы установок для наблюдения ЭПР: а — с проходным резонатором; б — с отражательным резонатором; 1 — генератор; 2 — измеритель; 3 — резонатор; 4 — образец; 5 — детектор; 6 — усилитель токов; 7 — самописец; 8 — катушки; 9 — делитель; 10 — поглощающая нагрузка.

Метод исследования ЭПР-спектров широко используется в современных физико-химических методах исследования. Расшифровка ЭПР-спектров позволяет определить валентные состояния ионов в соединениях, характер их окружения. По сверхтонкой структуре ЭПР-спектров можно определять степень ионности связей в соединениях. Расшифровка этих спектров позволяет обнаружить при проведении реакций, особенно органических, свободные радикалы, определить их природу и выяснить их роль в ряде химических реакций, особенно в реакциях окисления — восстановления.

Наблюдения ЭПР-спектра в процессе облучения образца ультрафиолетовыми лучами, потоком электронов, нагревания или глубокого охлаждения позволили также выяснить ряд вопросов, касающихся строения веществ. Важную роль сыграл метод ЭПР в биологии для детального исследования процессов фотосинтеза, ферментативных процессов, процессов полимеризации. Для чисто аналитических определений как качественных, так и количественных этот метод пока применения почти не нашел.

§ 5. АНАЛИЗ ПО ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

В этом методе в качестве свойства, характеризующего составные части смеси, используется теплопроводность вещества. Метод применяют при анализе смеси газообразных веществ, так как

Таблица XII-7. Теплопроводность газов и паров

Газ	$\lambda \cdot 10^5 \frac{\text{кал}}{\text{см} \cdot \text{с} \cdot ^\circ\text{C}}$	$\lambda_{\text{отн}}$	Газ	$\lambda \cdot 10^5 \frac{\text{кал}}{\text{см} \cdot \text{с} \cdot ^\circ\text{C}}$	$\lambda_{\text{отн}}$
CCl ₄	1,01	0,18	CH ₄	7,20	1,29
CS ₂	1,615	0,29	NO ₂	10,1	1,80
Cl ₂	1,829	0,33	Ne	10,87	1,95
SO ₂	1,95	0,35	He	33,60	6,00
C ₆ H ₆	2,09	0,375	H ₂	39,60	7,20
C ₃ H ₆ O	2,30	0,413	NO ₂	3,515	0,635
H ₂ S	3,05	0,55	Ar	3,88	0,696
CH ₃ OH	3,36	0,60	C ₂ H ₄	4,02	0,71
CO ₂	3,40	0,61	C ₂ H ₆	4,30	0,77
C ₂ H ₅ OH			C ₂ H ₂	4,40	0,79
N ₂	5,50	0,99	NH ₃	5,13	0,92
Воздух	5,56	1	CO	5,40	0,97
NO			H ₂ O		
O ₂	5,70	1,02			

многие газы по теплопроводности (λ) резко отличаются друг от друга. Значения коэффициента теплопроводности для различных газов и относительной теплопроводности (за единицу принята теплопроводность воздуха) приведены в табл. XII-7.

Как видно из табл. XII-7, некоторые газы по теплопроводности сильно отличаются друг от друга. По значению теплопроводности можно определить: водород — в азотно-водородной смеси, в электролитическом кислороде; кислород — в электролитическом водороде; аммиак — в аммиачно-воздушной смеси; сернистый ангидрид — в печных газах и некоторые другие.

Определение этим методом возможно в том случае, если основная масса газов и определяемый газ по теплопроводности сильно отличаются друг от друга. Для определения теплопроводности используется обычно кондуктометрический метод.

Принципиальная схема прибора для определения теплопроводности приведена на рис. XII-26. В плечи измерительного моста включено два платиновых сопротивления 1 и 2, накапливаемых током от

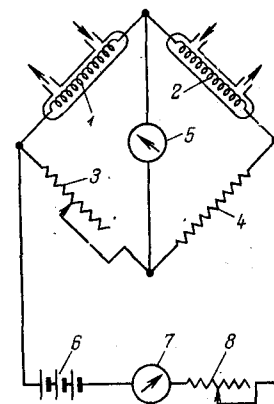


Рис. XII-26. Блок-схема прибора для измерения теплопроводности: 1, 2 — платиновые сопротивления; 3, 4 — реостаты; 5 — постоянное сопротивление; 6 — гальванометр; 7 — аккумулятор; 8 — амперметр.

аккумулятора 6, и постоянное сопротивление 4. Силу тока в цепи регулируют реостатом 8 и контролируют амперметром 7. При настройке прибора через трубки с платиновыми сопротивлениями 1 и 2 пропускают воздух, и при помощи реостата 3 сопротивления компенсируются так, чтобы гальванометр 5 не показывал тока. После этого через трубку с сопротивлением 1 пропускают исследуемую газовую смесь, один из компонентов которой отличается по теплопроводности от остальных компонентов. При этом в связи с изменением теплопроводности окружающего спираль газа изменяются ее теплоотдача и температура. Изменение температуры приводит к изменению сопротивления спирали, равновесие в мостике нарушается и гальванометр 5 начинает показывать некоторую силу тока, зависящую от степени нарушения равновесия, т. е. от содержания определяемого газа в газовой смеси. В некоторых случаях прибор калибруют не по воздуху, а по основному компоненту анализируемой смеси.

Газовый анализ по теплопроводности очень быстр, прост и удобен для автоматического непрерывного контроля.

ЛИТЕРАТУРА

- Берг Л. Г. Введение в термографию. М., «Наука», 1969. 395 с.
 Бейнон Дж. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии. Пер. с англ. под ред. А. А. Поляковой и Р. А. Хмельницкого. М., «Мир», 1964. 701 с.
 Шумиловский И. Н., Стаховский Р. И. Масс-спектральные методы. М., «Энергия», 1966. 160 с.
 Полякова А. А., Хмельницкий Р. А. Масс-спектрометрия в органической химии. Л., «Химия», 1972. 367 с.
 Лаврухина А. К., Малышева Т. В., Павлоцкая Ф. И. Радиохимический анализ. Изд. АН СССР, 1963. 220 с.
 Нефедов В. Д., Тропова М. А., Кривохатская И. В., Синотова Е. Н. Радиоактивные изотопы в химических исследованиях. М., «Химия», 1965. 300 с.
 Боуэн Г., Гиббсон Д. Радиоактивный анализ. Пер. с англ. под ред. И. П. Алимариной. М., «Атомиздат», 1968. 360 с.
 Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. Пер. с англ. под ред. А. Н. Ермакова. М., «Мир», 1970. 447 с.
 Кольцов А. И., Ершов Б. А. Ядерный магнитный резонанс в органической химии. Изд. ЛГУ, 1968. 123 с.
 Ионин Б. И., Ершов Б. А. ЯМР-спектроскопия в органической химии. Л., «Химия», 1967. 326 с.
 Блюменфельд Л. А., Воеводский В. В., Семенов Л. Г. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск, Изд. Сиб. отд. АН СССР, 1962. 240 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ

§ 1. ЭКСТРАКЦИЯ

Экстракцией называют процесс распределения растворенного вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами и основанное на этом выделение и разделение веществ.

Процесс экстракции характеризуют следующими основными величинами:

константа экстракции $K_{\text{экс}}$ — константа равновесия реакции экстракции;

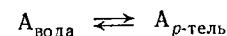
константа распределения P — отношение концентрации вещества в строго определенной форме в органической фазе к его концентрации в той же форме в водной фазе в условиях равновесия;

коэффициент распределения E — отношение аналитической (общей) концентрации вещества в органической фазе к его аналитической концентрации в водной фазе (обычно в условиях равновесия);

степень извлечения R — доля экстрагированного в фазу органического растворителя вещества от общего количества вещества при данных условиях в процентах;

фактор разделения S — отношение коэффициентов распределения двух разделяемых элементов.

Разделение веществ методом экстракции основано на различной растворимости их в несмешивающихся растворителях. Если какое-либо вещество способно растворяться (не диссоциируя и не ассоциируя при этом) в двух несмешивающихся растворителях, например в воде и в каком-нибудь органическом растворителе, то оно распределяется между этими двумя растворителями и устанавливается равновесие:



По закону распределения, если распределяемое вещество в обеих фазах находится в одной и той же форме, то концентрации его в этих фазах связаны зависимостью:

$$\frac{[A]_{\text{р-тель}}}{[A]_{\text{вода}}} = E \quad (\text{XIII-1})$$

где E — коэффициент распределения.

Этот коэффициент связан со степенью извлечения R выражением:

$$E = \frac{R}{100 - R} \frac{V_{\text{вод}}}{V_{\text{орг}}} \quad (\text{XIII-2})$$

или

$$R = \frac{100}{\left(\frac{V_{\text{вод}}}{EV_{\text{орг}}} + 1 \right)} \quad (\text{XIII-3})$$

где $V_{\text{вод}}$ и $V_{\text{орг}}$ — объемы водной и органической фаз соответственно.

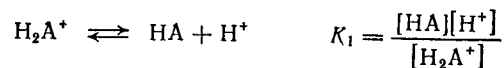
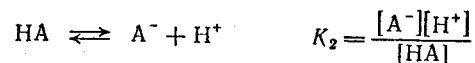
Значения степени извлечения некоторых веществ из водной фазы различными органическими растворителями приведены в табл. XIII-1.

Таблица XIII-1. Степень извлечения некоторых веществ из водной фазы органическими растворителями

Вещество	Органический растворитель	Степень извлечения, %
Mo ^{VI}	Изопропиловый эфир	0,266
(FeF ₆) ³⁻	Амилцетат	99,000
(FeCl ₆) ³⁻	Диэтиловый эфир	0,001
Янтарная кислота	То же	99,0
Бензойная кислота	»	0,161
	Бензол	16,0

Коэффициент распределения зависит от температуры, свойств вещества и свойств фаз. Зависимость коэффициента распределения от температуры может быть самой разнообразной. В одних случаях с повышением температуры коэффициент распределения увеличивается — экстрагирование улучшается, в других коэффициент распределения уменьшается — экстрагирование ухудшается.

Рассмотрим сначала общий случай — экстракцию кислоты HA и ее протонированной формы H_2A^+ . Для них существуют две константы диссоциации:



где K_2 — константа диссоциации самой кислоты;
 K_1 — константа диссоциации протонированной формы.

Константа распределения молекулярной формы (P) может быть выражена уравнением:

$$\text{HA}_{\text{вод}} \rightleftharpoons \text{HA}_{\text{орг}} \quad P = \frac{[\text{HA}]_{\text{орг}}}{[\text{HA}]_{\text{вод}}} \quad (\text{XIII-4})$$

Когда реагент образует протонированную форму, возможна экстракция не только молекул HA , но и ионов A^- и H_2A^+ . При этом как в водной, так и в органической фазе будут присутствовать HA , H_2A^+ , A^- ; константы распределения A^- и H_2A^+ выражаются уравнениями:

$$\begin{aligned} \text{A}_{\text{вод}}^- &\rightleftharpoons \text{A}_{\text{орг}}^- & P_{\text{A}^-} &= \frac{[\text{A}^-]_{\text{орг}}}{[\text{A}^-]_{\text{вод}}} \\ \text{H}_2\text{A}_{\text{вод}}^+ &\rightleftharpoons \text{H}_2\text{A}_{\text{орг}}^+ & P_{\text{H}_2\text{A}^+} &= \frac{[\text{H}_2\text{A}^+]_{\text{орг}}}{[\text{H}_2\text{A}^+]_{\text{вод}}} \end{aligned}$$

Коэффициент распределения реагента выражается уравнением:

$$E_{\text{HA}} = \frac{[\text{HA}]_{\text{орг}} + [\text{A}^-]_{\text{орг}} + [\text{H}_2\text{A}^+]_{\text{орг}}}{[\text{HA}]_{\text{вод}} + [\text{A}^-]_{\text{вод}} + [\text{H}_2\text{A}^+]_{\text{вод}}} \quad (\text{XIII-5})$$

Если выразить все концентрации через концентрацию водородных ионов и учесть диссоциацию, то получим основное уравнение коэффициента распределения реагента:

$$E_{\text{HA}} = \frac{P_{\text{HA}} + P_{\text{A}^-} \frac{K_2}{[\text{H}^+]} + P_{\text{H}_2\text{A}^+} \frac{[\text{H}^+]}{K_1}}{\frac{[\text{H}^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[\text{H}^+]}} \quad (\text{XIII-6})$$

По этому уравнению можно вычислить значения констант распределения различных форм реагента — P_{HA} , $P_{\text{A}^-}^I$ и $P_{\text{H}_2\text{A}^+}^I$. При малых значениях pH в знаменателе этого уравнения учитывается только первый член, а в числителе — первый и последний:

$$E_{\text{HA}} = P_{\text{H}_2\text{A}^+} + K_1 P_{\text{HA}} \frac{1}{[\text{H}^+]} \quad (\text{XIII-7})$$

При высоких значениях pH в знаменателе уравнения (XIII-6) учитывается только последний член, а в числителе — первые два:

$$E_{\text{HA}} = P_{\text{A}^-} + \frac{P_{\text{HA}}}{K_2} [\text{H}^+] \quad (\text{XIII-8})$$

Если реагент неамфотерный ($1/K_1 = 0$; $K_2 = K_{HA}$), из уравнения (XIII-6) получаем

$$E_{HA} = \frac{P_{HA} + P_{A^-} \frac{K_{HA}}{[H^+]}}{1 + \frac{K_{HA}}{[H^+]}} \quad (\text{XIII-9})$$

Для амфотерного реагента экстракция A^- и H_2A^+ практически отсутствует: $P_{A^-} = P_{H_2A^+} = 0$, поэтому

$$E_{HA} = \frac{P_{HA}}{\frac{[H^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[H^+]}} \quad (\text{XIII-10})$$

И, наконец, самый простой и самый распространенный случай, когда протонизацией реагента можно пренебречь, а заряженные формы не экстрагируются:

$$E_{HA} = \frac{P_{HA}}{1 + \frac{K_{HA}}{[H^+]}} \quad (\text{XIII-11})$$

Зависимость $\lg E_{HA}$ от pH показана на рис. XIII-1, а. При относительно высокой концентрации H^+ знаменатель уравнения (XIII-11) стремится к единице и в этих условиях

$$E_{HA} = P_{HA}$$

Наиболее часто используется экстракция внутрикомплексных соединений. Экстракция внутрикомплексных соединений

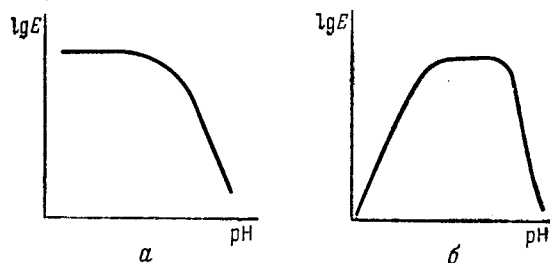
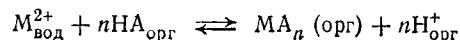


Рис. XIII-1. Зависимость $\lg E_{HA}$ от pH среды:
а — простого соединения; б — внутрикомплексного соединения.

типа MA_n (M — катион металла; A — анион реагента, являющегося моноосновной кислотой; n — заряд катиона металла) может быть представлена уравнением



Константа экстракции этого соединения

$$K_{\text{экс}} = \frac{[MA_n]_{\text{орг}} [H^+]^n}{[M^{n+}]_{\text{вод}} [HA]_{\text{орг}}^n}$$

Если рассматривать область pH, где можно пренебречь образованием в водной фазе промежуточных комплексов с реагентом, продуктов гидролиза и продуктов реакций с посторонними комплексообразующими веществами, и если пренебречь существованием в этой фазе комплекса MA_n , то отношение $[MA_n]_{\text{орг}}/[M^{n+}]_{\text{вод}}$ можно считать равным коэффициенту распределения. Тогда уравнение константы экстракции можно представить в виде:

$$K_{\text{экс}} = E \frac{[H^+]^2}{[HA]_{\text{орг}}^2} \quad E = K_{\text{экс}} \frac{[HA]_{\text{орг}}^n}{[H^+]^n} \quad (\text{XIII-12})$$

или

$$\lg E = \lg K_{\text{экс}} + npH + n \lg [HA]_{\text{орг}} \quad (\text{XIII-13})$$

При постоянной концентрации реагента коэффициент распределения, как следует из уравнения (XIII-12), зависит от pH водной фазы. В области, где справедливо это выражение, коэффициент распределения металла тем больше, чем выше pH.

Типичная кривая, характеризующая зависимость экстракции внутрикомплексного соединения от pH, представлена на рис. XIII-1, б. Восходящая часть кривой отвечает приведенному выше условию. Плавный переход от восходящей прямой к горизонтальному участку обусловлен существованием в водной фазе промежуточных комплексов с реагентом. Нисходящая ветвь характеризует существование в водной фазе анионных комплексов типа MA_{n+1}^- ; уменьшение коэффициента экстракции может быть вызвано и другими причинами, как, например, гидролизом металла.

Из уравнения (XIII-13) следует, что в определенной экстракционной системе коэффициент распределения зависит от равновесной концентрации реагента в органической фазе. При увеличении концентрации реагента экстракция увеличивается.

На экстракцию внутрикомплексных соединений оказывают влияние большие количества солей-электролитов, присутствующих в водной фазе. Влияние солей-электролитов на экстракцию внутрикомплексных соединений очень разнообразно — оно зависит от реагента, природы экстрагируемого соединения, растворителя, природы соли.

На рис. XIII-2, а приведены кривые изменения $\lg E$ при распределении уранилнитрата между водой и диэтиловым эфиром в присутствии нитратов различных элементов.

Большое влияние, особенно на распределение органических комплексных соединений, оказывает кислотность среды. На

рис. XIII-2, б приведены кривые степени извлечения бензоил-ацетонатов некоторых металлов из водного раствора бензолом при различных рН.

Как видно из рисунка, извлечение комплекса железа происходит из кислой среды, а извлечения кальция и стронция из щелочной. Регулируя рН, можно отдельно извлечь индий, кобальт и другие ионы.

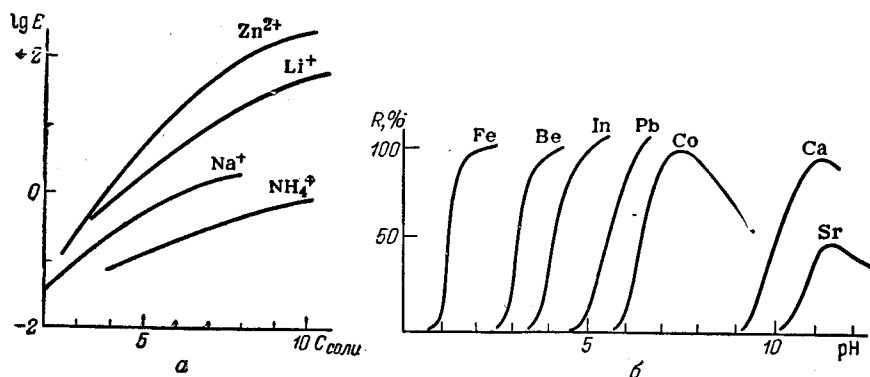


Рис. XIII-2. Влияние различных факторов на процесс экстракции: а — влияние посторонних солей; б — влияние кислотности среды.

В ряде случаев на экстракцию существенное влияние оказывает природа растворителя. На практике руководствуются в основном следующим: а) растворитель по возможности не должен смешиваться с водой; б) плотность растворителя должна в достаточной степени отличаться от плотности воды, так чтобы была четкой граница раздела между фазами; в) желательно, чтобы применяемые растворители имели не слишком низкую температуру кипения, так как интенсивное испарение растворителя мешает работе; г) растворитель должен быть в достаточно чистом виде.

К числу важных факторов, влияющих на экстракцию внутрикомплексных соединений, относится время контакта фаз. Практически во многих экстракционных системах равновесие достигается не мгновенно. Скорость экстракции зависит от скорости химических реакций, протекающих в системе, и от скорости массопередачи, т. е. переноса вещества между двумя фазами.

На скорость экстракции влияет также природа металла и реагента, условия экстракции. Изменение их может быть использовано для повышения избирательности экстракции. В ряде случаев различия в скорости экстракции элементов, присутствующих в смеси, настолько велики, что эти различия могут быть использованы для разделения элементов.

Применение экстракции для отделения определяемых ионов от ионов, мешающих определению, хорошо сочетается с физико-химическими (фотоколориметрическим, полярографическим и другими) методами определения отделенного иона в экстракте. В некоторых случаях такие определения могут быть проведены непосредственно в самом растворе после экстракции. Например, индий после экстракции его бензолом из раствора, содержащего родамин, может быть определен в бензольном растворе по оптической плотности при 530 нм. Тантал, извлеченный циклогексаном из сернокислого раствора, предложено определять спектральным путем в остатке после испарения циклогексанона.

Нередко для дальнейшего определения применяют реэкстрагирование выделенного вещества из органической фазы. В большинстве случаев это осуществляется взбалтыванием органической фазы с кислым раствором или раствором реагентов, разрушающих комплексное соединение, в виде которого данный элемент выделен в органическую фазу. После реэкстрагирования элемент в водном растворе может быть определен полярографически или другим физико-химическим методом.

Экстрагирование проводят в делительных воронках, в этих воронках удобно отделять слои жидкостей.

В некоторых случаях, когда коэффициент распределения невелик, экстракцию проводят несколько раз. При этом каждый раз определенная доля вещества извлекается из водного раствора. Порции экстрагента затем объединяют и анализируют.

Приведем расчет концентрации вещества А, оставшегося в водной фазе после экстракции. Обозначим C — первоначальную концентрацию извлекаемого вещества в водном растворе, $V_{\text{вод}}$ — объем водного раствора, $V_{\text{орг}}$ — объем органического растворителя, $C_{\text{вод}}$ и $C_{\text{орг}}$ — концентрации вещества А в воде и органической фазе после достижения экстракционного равновесия и запишем: $CV_{\text{вод}} = C_{\text{вод}}V_{\text{вод}} + C_{\text{орг}}V_{\text{орг}}$. Так как $C_{\text{орг}}/C_{\text{вод}} = E$, то $C_{\text{орг}} = EC_{\text{вод}}$. Проведя соответствующие расчеты, получим

$$C_{\text{орг}} = C \frac{1}{1 + E \frac{V_{\text{орг}}}{V_{\text{вод}}}} \quad (\text{XIII-14})$$

Если значение E мало, экстракцию проводят несколько раз. После этого концентрацию вещества в водной фазе C_n (после n экстракций) можно рассчитать по формуле

$$C_n = C \left(\frac{V_{\text{вод}}}{V_{\text{вод}} + EV_{\text{орг}}} \right)^n = C \left(\frac{1}{1 + E \frac{V_{\text{орг}}}{V_{\text{вод}}}} \right)^n \quad (\text{XIII-15})$$

Экстракция считается практически полной, когда C_n достаточно мало.

Ниже показано изменение содержания экстрагируемого компонента в водном растворе при коэффициенте распределения, равном 4:

Последовательность экстракции	До экстракции, %	После экстракции, %
1-я	100	20
2-я	20	4
3-я	4	0,8
4-я	0,8	0,16

Как видим, после четырех экстракций даже при таком небольшом коэффициенте распределения экстрагируемое вещество практически почти полностью извлекается из водного раствора. В большинстве случаев для аналитических целей бывает достаточно 2—3 экстракций. В особо сложных случаях для разделения многих компонентов приходится применять многократную противоточную экстракцию. Экстрагирование в сочетании с физико-химическими методами определения в настоящее время широко применяется в практике научно-исследовательских и заводских лабораторий. Применение экстракции позволяет извлекать вещества из очень разбавленных растворов, при этом экстрагируемое вещество количественно выделяется в чистом виде. Кроме того, экстракция дает возможность выделять и разделять вещества трудно или вовсе не разделяемые другими методами.

Предложены способы экстракции большинства элементов и многих классов соединений. В качестве факторов, влияющих на процесс извлечения, широко используют комплексообразование и регулирование pH (см. рис. XIII-2, б). Примеры использования различных лигандов для раздельного извлечения дитизонатов некоторых металлов хлороформом приведены в табл. XIII-2.

Таблица XIII-2. Извлечение хлороформом дитизонатов металлов

Условия в водном растворе	Ионы металлов, извлекаемые в виде дитизонатов
Основной раствор, содержащий CN^- Кислый раствор, содержащий CN^- Кислый раствор, содержащий $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Rb^{2+} , Sn^{2+} , Ti^+ , B^{3+} Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ Pd^{IV} , Sn^{2+} , Zn^{2+}

Следовательно, если из пробы анализируемого раствора извлекать дитизонаты в присутствии CN^- -ионов, то из основного раствора в хлороформный слой перейдут Rb^+ , Sn^{2+} , Ti^+ , B^{3+} , а из кислого — Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , если во вторую пробу этого же рас-

твора ввести $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионы, то в хлороформный слой перейдут Pd^{IV} , Sn^{2+} и Zn^{2+} .

Варьирование условий экстракции открывает широкие возможности для аналитического применения ее с целью разделения и отделения различных ионов друг от друга. Здесь указано несколько примеров влияния условий экстракции на ее результат:

а) алюминий может быть отделен от железа и титана экстракцией хлороформом оксихинолятных комплексов этих металлов (при $\text{pH} = 5$ в хлороформный слой экстрагируется только оксихинолят алюминия);

б) никель и кобальт могут быть отделены от всех других металлов экстракцией хлороформом их комплексов с α -бензоилдиоксимом в широком интервале pH;

в) медь от многих металлов может быть отделена экстракцией гексанолом при $\text{pH} = 7$ в виде комплекса с батокупроионом;

г) титан от железа и алюминия можно отделить экстракцией хлороформом при $\text{pH} = 5,3$ его комплекса с 8-оксихинальдином, от ниобия и тантала титан можно отделить экстракцией изомилловым спиртом из раствора, содержащего тартрат аммония, купферонатного комплекса титана при $\text{pH} = 5$.

§ 2. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ

Хроматографический метод был открыт в 1903 г. русским ученым М. С. Цветом. Этот метод получил широкое распространение и применение благодаря простоте, удобству и большой эффективности.

Хроматографический метод ценен для всех областей знания, связанных с изучением химических соединений и их реакций. Важнейшие проблемы, решаемые этим методом, следующие.

- 1) разделение сложной смеси на ее компоненты;
- 2) определение идентичности и однородности химических соединений;
- 3) количественное определение одного или нескольких компонентов сложной смеси;
- 4) определение молекулярной структуры.

Хроматографический метод настолько надежен, что вещество можно считать однородным, если не удастся разделить его этим методом.

Метод адсорбционного хроматографического разделения основан на движении жидкой или газообразной фазы сквозь неподвижный слой сорбента (твердая фаза), состоящий из дискретных элементов — зерен или волокон, обладающих большой суммарной поверхностью. Разделение возникает вследствие хотя бы ничтожной разницы в адсорбируемости или в кинетике

сорбции и десорбции компонентов смеси; обычно имеет место и то, и другое. При движении разделяемой смеси сквозь слой сорбента в хроматографической колонке элементарные акты сорбции и десорбции многократно повторяются. Многократное повторение этих процессов является характерной особенностью хроматографического метода, оно создает необходимые условия для разделения сложных смесей с весьма близкими свойствами. Сорбционная способность зависит как от химической природы того или иного компонента смеси, так и от химического и физического состава адсорбента.

Эффективность хроматографического метода определяется различной сорбируемостью веществ и скоростью передвижения зон при промывании колонки растворителем. Поэтому особое внимание необходимо обращать на выбор подходящих сорбентов и растворителей для каждого случая.

Компоненты анализируемой смеси при хроматографическом разделении распределяются между подвижной и неподвижной фазами. Наличие двухфазной системы обязательно для любого варианта хроматографического метода, такая система имеет место почти во всех физических методах разделения смесей, например в экстракции. Особенности хроматографического метода является распределение компонентов разделяемой смеси между фазами, одна из которых — неподвижная большая

Таблица XIII-3. Классификация хроматографических методов по агрегатному состоянию фаз

Неподвижная фаза	Подвижная фаза	Наименование метода	Возможные варианты метода
Твердая	Жидкая	Абсорбционная хроматография жидкостей и растворов; ионообменная хроматография; осадочная хроматография	Окислительно-восстановительная хроматография; адсорбционно-комплексобразовательная; тонкослойная
Твердая	Газообразная	Газовая адсорбционная хроматография	Хроматермография, термодинамический метод
Жидкая	Жидкая	Жидкостная распределительная хроматография	Колончатая; бумажная; одномерная, двумерная, круговая; метод обращенных фаз; электрофоретическая; тонкослойная
Жидкая	Газообразная	Газо-жидкостная распределительная хроматография	Хроматография газов, жидкостей, ступенчатая, капиллярная

поверхность, а другая — поток, фильтрующийся через неподвижный слой.

Существуют различные варианты хроматографического метода. Общепринята классификация по методике проведения эксперимента (проявительная, фронтальная, вытеснительная) и по агрегатному состоянию фаз (табл. XIII-3).

Ионообменная хроматография основана на явлении обмена ионов, находящихся в растворе, и ионов, адсорбированных твердым адсорбентом.

Адсорбционная хроматография основана на различной адсорбируемости компонентов смесей, связанной с особенностями их строения и состава.

Распределительная хроматография основана на явлении распределения растворенных веществ между двумя несмешивающимися растворителями, т. е. используются различия в коэффициентах распределения определяемых веществ между двумя несмешивающимися жидкими фазами — подвижной и неподвижной.

Осадочная хроматография основана на различной растворимости в данном растворителе образующихся осадков.

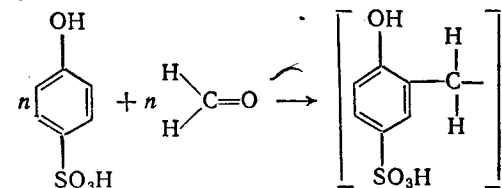
Ионообменная хроматография. В ионообменной хроматографии в качестве твердых адсорбентов применяют ионообменные смолы, или иониты. Они относятся к группе высокомолекулярных соединений, характеризующихся:

1) трехмерной пространственной структурой макромолекул, обуславливающей способность их противостоять растворяющему действию тех рабочих сред, с которыми они приводятся в соприкосновение, а также устойчивость по отношению к химическим, термическим и механическим воздействиям;

2) наличием присоединенных к структурному скелету смолы диссоциирующих групп, придающих ионитам свойства кислот (катиониты) или оснований (аниониты).

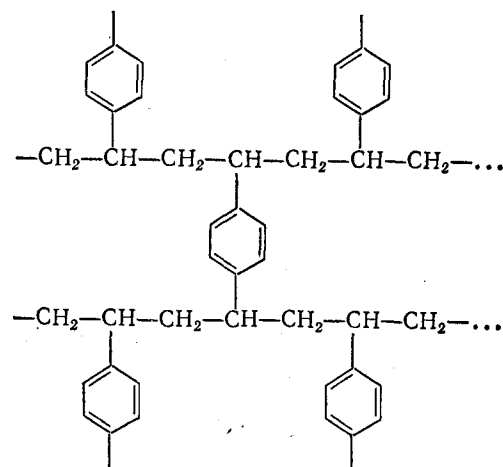
Катионитами называют смолы, поглощающие катионы, а анионитами смолы, поглощающие анионы. Применяются также амфотерные иониты, или амфолиты, способные поглощать одновременно катионы и анионы.

Примером катионита служит смола, получаемая при конденсации фенолсульфокислоты с формальдегидом:

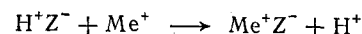


где n — число, достигающее 2500.

Такую же структуру имеет катионит, получаемый конденсацией стирила и дивинилбензола:

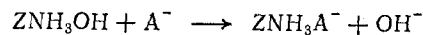


Вместо ионов водорода в молекулы этой смолы могут быть введены другие группы: $-\text{SH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{PO}_2\text{H}$ и др. При взаимодействии катионов со смолой HZ (где Z — остаток смолы) может происходить процесс обмена:



Катион металла при этом удерживается молекулой смолы. К таким катионитам относятся смолы марок СБС-1, КУ-1, КБ-4, сульфоуголь и др.

Если при конденсации сульфогруппу заменить группой $-\text{NH}_2$ или другой подобной, то такая смола вступает в реакцию с анионами:



К анионитам относятся смолы АН-1, ЭДЭ-10П, ММГ-1 и др.

Свойствами ионитов обладают также многие природные вещества: минеральные иониты (цеолиты, алюмосиликаты), угли (некоторые сорта каменных углей, мягкие и твердые бурые угли и др.).

Каждый ионит способен поглощать лишь определенное количество ионов. Эта величина называется *емкостью ионита*. Емкость выражают обычно в миллиграммах или миллиграмм-эквивалентах сорбируемого иона на единицу объема или массы ионита. Для большинства ионитов емкость составляет от 1 до 6—8 мг-экв/г. Она сильно зависит от условий сорбции. Например, емкость сульфифенольноформальдегидной смолы по натрию при $\text{pH} = 3$ равняется 2 мг-экв/г, а при $\text{pH} = 13$ состав-

ляет 5,2 мг-экв/г. Емкость ионита зависит от природы сорбируемого иона, например сульфоуголь обладает по натрию емкостью 3,2 мг-экв/г, а по кальцию — 1 мг-экв/г, а также от способа его обработки.

Различают *весовую* (мг-экв/г), *объемную* (мг-экв/мл, мг-экв/см³ или г-экв/м³), *общую*, или *полную*, и *рабочую* емкости (емкость до проскока) ионита. Емкость вычисляют на единицу объема набухшего ионита. На емкость ионита влияет pH раствора, размер его зерен, число функциональных групп в каркасе ионита, размер поглощаемых молекул или ионов.

Поглощение ионов ионитами может быть осуществлено в статических или динамических условиях. В первом случае ионит непосредственно помещают в исследуемый раствор, и между содержанием определяемых ионов в растворе и ионите возникает равновесие. Во втором случае исследуемый раствор пропускают через слой ионита, при этом равновесия не наступает, так как по мере продвижения вниз раствор проходит сквозь свежие порции ионита. В аналитической практике в большинстве случаев используется динамическая обработка ионитов. В ряде случаев поглощение ионитами можно проводить так, чтобы происходило селективное поглощение одного из ионов. Например, хром и марганец можно отделить от железа, алюминия, никеля и ряда других катионов, окислив хром и марганец до высших степеней валентности и пропустив полученный раствор через катионитную колонку. При этом железо и другие катионы поглощаются катионитом, а хром и марганец в виде анионов CrO_4^{2-} и MnO_4^- проходят через колонку и могут быть определены в растворе.

Ионы, поглощенные ионитом, могут быть вытеснены (элюированы) соответствующим веществом. Например, для элюирования катионов, поглощенных катионитом, его можно обработать раствором кислоты. При этом ионы металла переходят в раствор, а ионы водорода поглощаются катионитом.

Для селективного разделения катионов широко применяется метод *селективного элюирования*. Подбирая состав и кислотность элюирующего раствора, можно удалять из колонки одни ионы, оставляя в адсорбированном состоянии другие. Так, галлий и свинец могут быть сорбированы вместе на колонке из катионита СБС. Если колонку промыть 3 н. раствором ацетата аммония, то в элюат переходят только ионы свинца, а галлий остается на катионите. После полного вымывания свинца применяют для элюирования раствор 1,3 н. хлористоводородной кислоты, при этом элюируются ионы галлия.

На этом же катионите можно осуществить отделение бериллия от алюминия и меди. При пропускании хлоридов бериллия и алюминия через катионит, переведенный в аммиачную форму,

бериллий и алюминий адсорбируются катионитом. Если катионит промывать раствором карбоната аммония, в элюат будут переходить только ионы бериллия, которые затем определяют в этом растворе. Для элюирования алюминия применяют хлористоводородную кислоту. В полученном растворе может быть определен алюминий. Бериллий отделяют от меди, применяя метод, основанный на другом принципе. К раствору бериллия и меди добавляют карбонат аммония, с которым эти ионы дают

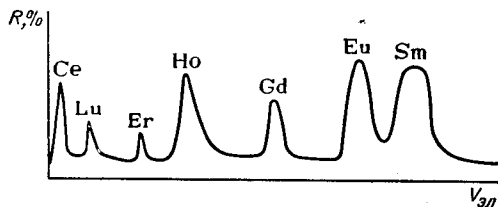


Рис. XIII-3. Кривая ионообменного разделения некоторых редкоземельных элементов.

комплексы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$. При пропускании смеси полученных ионов через катионитную колонку ионы меди сорбируются катионитом, а ионы бериллия остаются в растворе. Затем медь можно элюировать раствором хлористоводородной кислоты. В некоторых случаях, если сорби-

руемые катионы достаточно отличаются по сорбционным свойствам, можно последовательно элюировать их из раствора одним и тем же растворителем. На рис. XIII-3 приведена кривая ионообменного разделения некоторых редкоземельных элементов, сорбированных катионитом, при промывании цитратным буферным раствором. Как видно из рисунка, в первую очередь элюируются ионы церия, затем лютеция и других, последними элюируются ионы европия и самария.

В некоторых случаях для ионного разделения используют адсорбционно-комплексобразовательные колонки. В одних колонках применяют смолы, содержащие комплексобразователи — *о*-оксихинолин, дитизон, хромотроповую кислоту и другие реагенты. Катиониты с дитизоном оказались селективными по отношению к свинцу, с хромотроповой кислотой — селективными по отношению к титану. В других колонках применяют уголь, который предварительно насыщают соответствующим реагентом, например диметилглиоксимом, α -нитрозо- β -нафтолом, некоторыми гетерополиоксидными и другими реагентами. Угольно-диметилглиоксидная колонка может быть использована для отделения ионов никеля от ионов кобальта, α -нитрозо- β -нафтоловая колонка — для отделения ионов цинка и кадмия от ионов меди, железа и никеля.

Метод разделения на ионообменных колонках может быть с успехом применен для отделения и разделения органических веществ. Так, в сульфитной колонке хорошо поглощаются аль-

дегиды, которые затем могут быть элюированы раствором хлорида натрия. Ионы стрептомицина способны замещать ионы натрия в катионите колонки. Аминокислоты сорбируются анионитами и могут быть элюированы раствором аммиака. При этом в различных порциях элюата обнаруживаются разные аминокислоты. Например, для вофатита порядок вытеснения аминокислот следующий: аспаргиновая кислота, серин, глутаминовая кислота, глицин, аланин, валин, лейцин. Таким образом, методом ионного обмена могут быть разделены различные аминокислоты, что трудно осуществить другими химическими и физико-химическими методами.

Ионный обмен в аналитических целях проводят обычно в динамических условиях. В нижнюю часть ионообменной колонки помещают стеклянную вату или впаивают пористую стеклянную пластинку для задержания мелких частиц ионита. Для заполнения колонки отбирают отсеиванием частицы подходящего для исследования ионита размером 0,1—0,2 мм. Более мелкие частицы затрудняют прохождение растворов через колонку, а более крупные снижают емкость колонки.

Применяемый ионит рекомендуется перед заполнением колонки обработать соответствующим образом. Например, катиониты промывают раствором хлористоводородной кислоты, а затем многократно раствором солей натрия или аммония. Для анионитов применяют другую обработку в зависимости от природы ионита и назначения колонки. Подготовленный ионит тщательно промывают водой и вместе с водой сливают в колонку так, чтобы он образовал в колонке слой толщиной 30—40 см. После этого колонка готова к работе. Слой ионита должен быть все время под водой. Подготовленный анализируемый раствор пропускают через колонку со скоростью от 2 до 5 мл в 1 мин.

В зависимости от поставленной задачи раствор, выходящий из колонки, сохраняют или выбрасывают. После пропускания всего анализируемого раствора колонку сразу же многократно промывают водой. Затем через колонку пропускают элюирующий раствор и элюат собирают для дальнейшего анализа. Как видим, операция разделения методом ионного обмена несложна. Успех ее решают правильный подбор ионита, реакции анализируемого раствора, элюирующего раствора и условий сорбции и элюирования.

Метод отделения ионным обменом широко применяют не только в аналитической химии, но и для решения ряда производственных задач: очистки воды, извлечения следов металлов, очистки растворов сахара, в медицине, пищевой промышленности и др.

Адсорбционная хроматография. В адсорбционной хроматографии может быть использована жидкая или газообразная

подвижная фаза, в соответствии с этим различают *газовую* и *жидкостную хроматографию*.

В жидкостной адсорбционной хроматографии исследуемую смесь, растворенную в подходящем растворителе, пропускают через колонку, заполненную тем или другим адсорбентом. При этом составные части исследуемой смеси в силу различной адсорбируемости на веществе, заполняющем колонку, распределяются в колонке ступенчато. В верхней части колонки (рис. XIII-4) будет сосредоточен наиболее адсорбируемый компонент, в нижней части колонки — наименее адсорбируемый. Однако резкой границы между этими зонами не будет (рис. XIII-4, б), т. е. четкого разделения вещества на колонке не происходит. В верхней части колонки адсорбируются оба вещества, правда, в разной степени. Полное разделение может быть достигнуто промывкой колонки подходящим растворителем. При этом зона адсорбции компонента А смещается немного вниз колонки, а вещество В полностью вымывается из верхней части колонки и образует зону адсорбции в нижней части колонки, свободную от вещества А (рис. XIII-4, в). Продолжая вымывание, можно достичь полного вымывания из колонки сначала компонента В, а затем компонента А. Если компоненты А и В окрашены, то после разделения зон можно, механически выталкивая адсорбент снизу, отделить сначала слой с поглощенным компонентом А, а затем слой с поглощенным компонентом В и, определив содержание этих компонентов в слоях, выяснить состав исследуемой смеси.

Однако не всегда удастся полностью разделить смесь компонентов, особенно если адсорбируемости компонентов близки. В этом случае кривые распределения налагаются друг на друга.

В качестве примера применения адсорбционной хроматографии в неорганическом анализе можно указать хроматографическое разделение катионов третьей аналитической группы. Если смесь катионов этой группы пропустить через колонку, то катионы расположатся по способам адсорбироваться в следующие ряды:

На окиси алюминия . . . $\left. \begin{matrix} \text{Fe}^{3+} \\ \text{Cr}^{3+} \end{matrix} \right\} > \text{Al}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \left\{ \begin{matrix} \text{Co}^{2+} \\ \text{Ni}^{2+} \end{matrix} \right. > \text{Mn}^{2+}$

На пермутите $\left. \begin{matrix} \text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Cr}^{3+} \\ & & \text{Zn}^{2+} \end{matrix} \right\} > \left\{ \begin{matrix} \text{Co}^{2+} \\ \text{Fe}^{2+} \\ \text{Mn}^{2+} \end{matrix} \right. > \text{Ni}^{2+}$

На о-оксихинолине . . . $\text{VO}_2^{2+} > \text{WO}_2^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Bi}^{3+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$

Ионы железа, кобальта, никеля и хрома могут быть обнаружены в колонке непосредственно, благодаря своей окраске. В этом случае верхняя часть колонки из окиси алюминия будет окрашена в серо-голубой цвет ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} , ниже распо-

ложатся бесцветные зоны ионов Al^{3+} и Zn^{2+} , а еще ниже — розоватая зона катионов Co^{2+} , Ni^{2+} и Fe^{2+} . Для определения некоторых ионов можно применять проявители. Например, для выявления ионов цинка через колонку пропускают раствор $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{NCS})_4]$, при этом на окиси алюминия между алюминием, который не проявляется, и розовато-фиолетовой зоной кобальта образуется ярко-голубая зона адсорбированных ионов цинка. Также при помощи соответствующих проявителей — аммиака, рубеоноводородной кислоты и других можно разделить и обнаружить остальные ионы.

Для адсорбционной хроматографии в качестве адсорбентов применяют окись алюминия, активированный уголь, силикагель, о-оксихинолин и другие вещества.

Основные требования, предъявляемые к адсорбенту: однородность его, отсутствие химического взаимодействия между ним и анализируемыми веществами; отсутствие каталитического воздействия на растворитель и определяемые вещества; избирательность.

Растворители должны хорошо растворять все компоненты анализируемой смеси, химически не взаимодействовать ни с адсорбентом, ни с исследуемыми веществами, минимально адсорбироваться на выбранном адсорбенте.

В практике часто используют последовательное вымывание вещества рядом растворителей с постепенно увеличивающейся десорбционной способностью. В этом случае компоненты смеси десорбируются и вымываются из колонки последовательно. Представляет определенный интерес элюотропный ряд (табл. XIII-4), в котором растворители, применяемые в хроматографии, расположены в порядке убывания их десорбирующей способности при работе с полярными адсорбентами. В большинстве случаев десорбирующая способность зависит от диэлектрической проницаемости растворителя.

Для неполярных адсорбентов десорбирующая способность растворителей изменяется в обратном порядке.

В качестве растворителя часто применяют воду. В качестве проявителей применяют различные комплексообразователи: лимонную и винную кислоты, пиридин, аммиак и др.

Адсорбционную жидкостную хроматографию применяют в количественном анализе для отделения катионов, мешающих

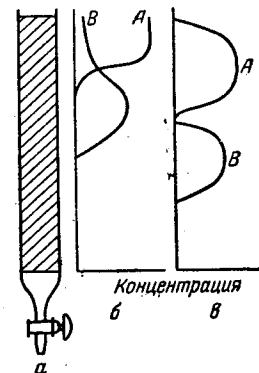


Рис. XIII-4. Разделение веществ при адсорбционной хроматографии:

а — схема колонки; б — кривая распределения до промывания колонки; в — кривая распределения после промывания колонки.

определению, и особенно для разделения органических веществ. Растворители и адсорбенты, применяемые для отделения некоторых классов органических соединений, приведены в табл. XIII-5. В некоторых случаях применяют колонки, состоящие из различных адсорбентов.

Таблица XIII-4. Элюотропный ряд растворителей

Растворитель	Диэлектрическая проницаемость	Растворитель	Диэлектрическая проницаемость
Вода	81,0	Трихлорэтан	3,4
Метиловый спирт	31,2	Бензол	2,3
Этиловый спирт	25,8	Толуол	2,3
Ацетон	21,5	Четыреххлористый углерод	2,2
Дихлорэтан	10,4	Циклогексан	2,0
Этилацетат	6,1	Петролейный эфир	1,9
Хлороформ	5,2		
Этиловый эфир	4,4		

В качестве проявителей органических веществ применяют: петролейный эфир, бензол, нингидрин и другие вещества.

Примером применения адсорбционной хроматографии для разделения органических веществ является разделение смеси цетена, стеарата холестерина и олеиновой кислоты. Смесь этих веществ в петролейном эфире пропускают через колонку с силикагелем и последовательно промывают рядом растворителей с постепенно повышающейся диэлектрической проницаемостью ϵ . При промывании петролейным эфиром ($\epsilon = 1,9$) в элюат переходит цетен. При последующем промывании трихлорэтаном ($\epsilon = 3,4$) в элюат переходит стеарат холестерина и, наконец, после промывания эфиром ($\epsilon = 4,4$) в элюат переходит олеиновая кислота. Таким же путем можно разделить изомеры нитроанилина в петролейном эфире на колонке из гидроокиси кальция. При промывании избытком растворителя на колонке сверху вниз образуются три зоны: верхняя ярко-желтая зона — *n*-нитроанилина, средняя желтая — *m*-нитроанилина, нижняя коричневая — *o*-нитроанилина.

Для обнаружения зон органических веществ на адсорбционных колонках широко применяют люминесцентный анализ. Например, если смесь фенола, резорцина, галловой кислоты и флороглюцина с хлоридом железа(III) пропустить через колонку с окисью алюминия и затем рассматривать колонку в люминескопе, то на колонке можно обнаружить зоны этих веществ, люминесцирующих характерной окраской: фенол — слабо-фиолетовой, резорцин — сине-фиолетовой, галловая кислота — темно-фиолетовой, флороглюцин — желтой.

Таблица XIII-5. Адсорбенты и растворители для адсорбционной хроматографии органических веществ

Вещество	Растворитель	Адсорбент
Алкалоиды	Вода, бензол, ацетон, фенол, этиловый спирт	Окись алюминия, силикагели
Амиды, амины	Петролейный эфир, бензол, четыреххлористый углерод, диэтиловый эфир	Силикагели, окись алюминия
Аминокислоты	Вода, метиловый спирт, фенол, хлороформ, формальдегид	Двуокись титана, крахмал, карбонат цинка, вожатит
Антибиотики	Диэтиловый эфир, хлороформ, ацетон, вода	Окись алюминия, боксит, активированный уголь
Витамины	Бензол, петролейный эфир, бензин, этилацетат, вода	Гидроокись кальция, окись магния, карбонат цинка
Гормоны	Бензол, спирт, хлороформ, пентан	Гидроокись кальция
Нитро- и нитрозосоединения	Бензол, петролейный эфир, хлористый метилен	Тальк, гидроокись кальция, карбонат кальция, силикагели, окись алюминия
Сложные эфиры	Петролейный эфир, бензол, диэтиловый эфир, четыреххлористый углерод, хлороформ, гексан	Окись алюминия, силикагели, активированный уголь
Спирт	Диэтиловый эфир, бензол, диоксан, хлороформ, гексан	Активированный уголь, окись алюминия, силикагель
Сульфокислоты	Вода	Окись алюминия
Углеводы	Вода, изопропиловый спирт, этиловый спирт, бутиловый спирт, диоксан, петролейный эфир, бензол, хлороформ	Боксит, активированный уголь, силикагели, окись алюминия
Хиноны	Бензол, гексан, этиловый спирт, ацетон, метиловый спирт	Окись алюминия, кизельгур

Органические вещества, адсорбированные на колонке и элюируемые избытком растворителя или другой жидкостью, могут быть легко определены в элюате. Для этого помимо химических методов часто с успехом применяют физико-химические методы, например рефрактометрический.

Определяя показатели преломления отдельных порций элюата, можно обнаружить вымывание того или иного вещества по изменению показателя преломления. На рис. XIII-5 приведен график изменения показателя преломления элюата при хроматографическом разделении бензола и *n*-гептана. Разделение проводят на колонке из силикагеля с использованием этилового спирта в качестве вытесняющей жидкости. В первых

порциях элюата (отрезок *аб*) находится *n*-гептан, о чем свидетельствует соответствующий ему показатель преломления — 1,39. На отрезке *бв* в элюат переходит смесь *n*-гептана и бензола. На участке *вгд* в элюат переходит бензол, а в точке *г* в элюате находится почти чистый бензол ($n_D^{20} = 1,50$). За точкой *д* все адсорбированные вещества из колонки вымыты и в элюат проходит чистый спирт ($n_D^{20} = 1,36$).

Адсорбционная хроматография успешно применяется в газовом анализе для разделения сложных газовых смесей. В качестве адсорбентов газов применяют угли, молекулярные сита

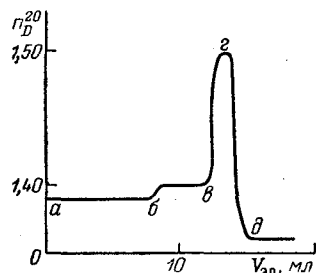


Рис. XIII-5. Хроматографическое разделение бензола и *n*-гептана.

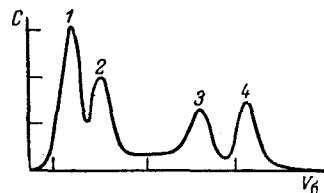


Рис. XIII-6. Разделение смеси белков на геле ДЭД-5:
1 — креатинфосфокиназа; 2 — альбумин;
3 — пепсин; 4 — рибонуклеаза.

(цеолиты CaA, NaX), тонкопористые силикагели и алкомогели и другие твердые адсорбенты.

В настоящее время развивается метод, сходный с ионообменной хроматографией, — метод *гель-хроматографии*. В этом методе поглощение различных органических соединений осуществляется не ионитами, а гелями.

Развитие гель-хроматографии тесно связано с созданием гелей различной химической природы и разной проницаемости, при использовании которых почти исключаются сорбционные процессы. Разделение в гель-хроматографии происходит главным образом благодаря различным размерам разделяемых частиц и размерам пор самого геля. Поэтому этот метод иногда называют *гель-фильтрационным*.

Гель-хроматография применяется в химии высокомолекулярных соединений и биохимии. С ее помощью обессоливают и концентрируют растворы, изучают кинетику химических реакций, устанавливают структуру полимеров и сополимеров и т. п.

Гидрофильные гели применяют для работы в водных растворах полярных соединений (белков, декстранов, пептидов, солей и др.), гидрофобные (обладают сродством к органическим растворителям) используются для работы с неполярными

или слабополярными соединениями. Гели всех видов представляют собой нерастворимые трехмерные структуры. Они должны удовлетворять следующим требованиям: иметь определенную проницаемость, содержать минимальное количество ионогенных групп, в данном растворителе обладать наименьшим сродством к анализируемому веществу (зерна) геля, должны иметь сферическую форму (для обеспечения четкого фракционирования и минимального сопротивления колонки) и узкий фракционный состав, обладать высокой механической прочностью.

В качестве примера на рис. XIII-6 приведены результаты разделения смеси белков на геле ДЭД-5 при элюировании их фосфатным буфером.

В газовой адсорбционной хроматографии любой газохроматограф состоит из следующих основных узлов, обеспечивающих разделение и анализ смеси:

1) источник постоянного потока газа-носителя;

2) дозирующее устройство для количественного ввода пробы анализируемого газа;

3) термостатированная хроматографическая колонка, в некоторых случаях снабженная устройством для изменения температуры по заданной программе;

4) детектор (с соответствующим электронным устройством);

5) самописец;

6) необходимое в некоторых случаях приспособление для улавливания компонентов смеси после их разделения.

Схема установки для газовой хроматографии приведена на рис. XIII-7. Газ-носитель, обычно водород, гелий или двуокись углерода, поступает из баллона 1 через вентиль тонкой регулировки скорости газового потока 2 в газовую колонку 4. На пути газа в колонку в блоке 3 при помощи шприцев-пипеток или стеклянных ампул вводится определенное количество (до 50 мг) исследуемого вещества. Газ-носитель вместе с парами этого вещества поступает в колонку 4, помещенную в термостат 5. В некоторых случаях термостат движется вдоль адсорбционной колонки навстречу идущему газу. Компоненты исследуемого вещества поглощаются адсорбентом колонки соответственно их сорбционным свойствам.

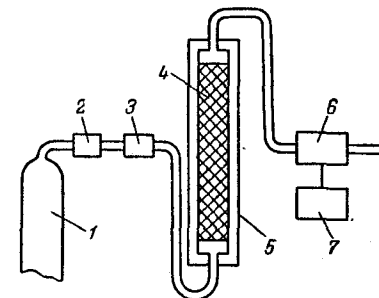


Рис. XIII-7. Установка для газовой хроматографии:

1 — баллон; 2 — вентиль; 3 — блок подачи вещества; 4 — колонка; 5 — термостат; 6 — детектор-анализатор; 7 — самописец.

При дальнейшем пропускании газа-носителя поглощенные вещества начинают ступенчато десорбироваться и выходить из колонки. Процесс десорбции иногда ускоряется повышением температуры колонки. Выходящие газы поступают в детектор-анализатор 6, связанный с самописцем 7, фиксирующим результаты анализа. Обычно на оси абсцисс регистрируют время, а на оси ординат — сигнал детектора в милливольтках. В литературе имеются сообщения о разделении некоторых смесей за секунды, однако чаще всего продолжительность анализа в газо-жидкостной хроматографии измеряется минутами, иногда может потребоваться несколько часов.

Время от момента ввода пробы до выхода максимума пика называется *временем удерживания*. При контролируемой температуре эта величина является характеристикой системы вещества — жидкая фаза. Времена удерживания могут быть использованы для идентификации отдельных пиков на хроматограмме. Каждое соединение имеет свое определенное время удерживания, не зависящее от присутствия других компонентов. Следует иметь в виду, что в ряде случаев наблюдается значительное изменение времени удерживания компонентов, элюируемых после высокополярного соединения, присутствующего в смеси в большой концентрации. Площадь каждого пика хроматограммы пропорциональна концентрации соответствующего компонента, что используется для точного определения этой концентрации.

Газ-носитель обычно в колонку хроматографа поступает из баллона со сжатым газом. Газ-носитель должен быть инертным, чистым, легкодоступным, должен обеспечивать разделение анализируемых веществ, подходить для используемого детектора и иметь сравнительно низкую стоимость.

Проба в колонку должна вводиться быстро и в определенном количестве. Жидкости чаще всего вводятся при помощи шприцев различных конструкций или микропипеток. В некоторых случаях малые количества жидкостей вводят в тонкостенных стеклянных запаянных капиллярах, которые в приемнике раздавливаются специальным приспособлением. Твердые легколетучие вещества вводятся в небольших тигельках, из которых вещество при нагревании испаряется и захватывается потоком газа-носителя. Твердые вещества можно вводить в стеклянных или легкоплавких (из сплава Вуда) капиллярах, которые в приемнике раздавливаются или расплавляются.

Колонки представляют собой прямые согнутые или свернутые в спираль трубки (медные, алюминиевые, стеклянные или из нержавеющей стали). Внутренний диаметр колонки составляет от 0,25 до 50 мм и более. Чем меньше диаметр колонки, тем выше ее эффективность. Длина заполненных колонок со-

ставляет примерно от нескольких десятков сантиметров до десятков метров.

В качестве *детекторов-анализаторов* применяют разнообразные устройства. Детектор — один из наиболее важных элементов любого хроматографа, преобразующий изменение состава газа, который выходит из хроматографической колонки, в электрический или пневматический сигнал. От детектора зависит чувствительность и точность прибора, а также разделительная способность.

Детекторы подразделяются на *дифференциальные* и *интегральные*. Сигнал интегрального детектора пропорционален общей массе вещества в элюированной полосе. Когда через детектор проходит чистый газ-носитель, на диаграммной ленте записывается горизонтальная прямая линия. При прохождении того или иного компонента смеси перо самописца перемещается поперек диаграммной ленты на расстояние, пропорциональное массе компонента в полосе. Когда элюируется полоса следующего компонента, перо снова перемещается перпендикулярно диаграммной ленте. Хроматограмма, полученная с помощью интегрального детектора, состоит из серии ступеней, высота которых пропорциональна массе компонента, соответствующего данной ступени. Примером интегрального детектора может служить обычная бюретка для титрования.

В хроматографах используют главным образом дифференциальные детекторы. Используют два типа дифференциальных детекторов: *концентрационные*, показания которых определяются концентрацией вещества в газе-носителе, и *массовые*, показания которых определяются скоростью подвода измеряемого вещества, поступающего в детектор в потоке газа-носителя.

подавляющее большинство дифференциальных детекторов основано либо на различии в теплопроводности определяемых компонентов и подвижной фазы — *термокондуктометрические детекторы-катарометры*, либо на изменении электропроводности при ионизации анализируемых компонентов — *ионизационные детекторы*.

Принцип действия катарометра основан на изменении электрического сопротивления датчика (нити, спирали) в зависимости от теплопроводности газа, выходящего из хроматографической колонки. Теплопроводность газа изменяется в зависимости от концентрации элюируемого вещества.

Достоинством катарометра является его универсальность. Катарометр можно использовать для детектирования ряда газов, различных неорганических соединений и паров органических соединений.

При использовании хроматографов с катарометрами обычного типа определяют примеси порядка $10^{-2}\%$, а при соблюдении

особых условий и, применяя особо чувствительные катарометры, — до $5 \cdot 10^{-4} \%$.

Ионизационные детекторы значительно чувствительнее термокондуктометрических. Принцип работы большинства из них основан на измерении силы тока. Определяемое органическое вещество ионизирует, образуя ионы, проводящие электрический ток. Сигнал регистрируется непосредственно или после усиления его. Наибольшее распространение получили аргоновый и пламенно-ионизационный детекторы.

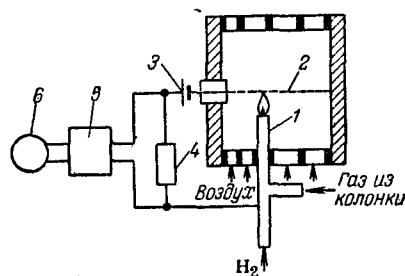


Рис. XIII-8. Принципиальная схема пламенно-ионизационного детектора:

1 — металлическая горелка; 2 — сетка-электрод (коллектор); 3 — источник постоянного тока; 4 — входные высокоомные сопротивления; 5 — усилитель токов; 6 — измерительный прибор.

Чувствительность детектора постоянна при содержании в аргоне воды меньше $3 \cdot 10^{-3} \%$, кислорода $1 \cdot 10^{-2} \%$ и азота $1 \cdot 10^{-1} \%$.

Пламенно-ионизационный детектор основан на измерении электропроводности водородного пламени, в котором сжигается анализируемая газовая смесь. При горении чистого водорода почти не образуется ионов, поэтому электропроводность чистого водородного пламени чрезвычайно низка, но так как молекулы большинства органических соединений ионизируют в пламени водорода, электропроводность пламени резко возрастает.

Принципиальная схема пламенно-ионизационного детектора показана на рис. XIII-8. В качестве одного измерительного электрода служит металлическая горелка 1, второго — платиновая сетка-электрод 2, расположенная над пламенем. Измерительная схема детектора состоит из источника постоянного тока 3 напряжением 100—400 В и усилителя постоянного тока 5. Возникающие в цепи детектора токи очень малы, порядка 10^{-7} — 10^{-13} А, поэтому перед подачей на измерительный прибор 6 их необходимо усиливать с помощью усилителя 5.

Детектор по электронному захвату измеряет не увеличение тока, а его уменьшение. При протекании азота через детектор

В аргоновом детекторе газ-носителем служит аргон, атомы которого при входе в прибор возбуждаются ионизирующим излучением и остаются в устойчивом состоянии до столкновения с молекулами органических веществ, после чего образуются вторичные электроны, приводящие к возникновению ионизационного тока, пропорционального концентрации компонента в потоке газа-носителя.

Для работы аргонного детектора необходимо использовать чистый газ-носитель. Чувстви-

происходит ионизация молекул азота под действием тритиевого источника и образуются медленные электроны. Под влиянием постоянного напряжения эти медленные электроны перемещаются к аноду. Возникает постоянный ток, который усиливается при помощи специального усилителя. При вводе пробы, содержащей соединения, способные захватывать электроны, происходит уменьшение этого тока. Уменьшение тока и служит мерой количества введенного вещества и мерой сродства его к электрону.

Основные характеристики некоторых распространенных в газовой хроматографии детекторов приведены в табл. XIII-6. На основании этих характеристик проводят оценку возможности и целесообразности использования того или иного типа детектора для конкретной методики.

Таблица XIII-6. Характеристики некоторых распространенных детекторов

Характеристика	Тип детектора		
	катарометр	пламенно-ионизационный детектор	детектор по электронному захвату
Порог чувствительности	$1 \cdot 10^{-4} \%$	$1 \cdot 10^{-7} \%$ или 10^{-13} г углерода в 1 с	$0.1 \cdot 10^{-7} \%$ (для линдана)
Максимальная рабочая температура, °C	500	500—1000	Для детектора с тритиевым источником — 225 °C, с никелевым — 350 °C, без радиоактивного источника — 400 °C
Поток газа-носителя	1 мл/мин—1 л/мин	1—200 мл/мин	10—200 мл/мин
Природа анализируемых соединений	Все соединения	Почти все углеводородсодержащие соединения	Пестициды, стероиды, галогенсодержащие, нитросоединения и другие вещества

В Советском Союзе выпускают промышленные газовые хроматографы типа ХТП-2; ХТГ-3; ХТД, ХПА-4, РХ-5 и другие, а также лабораторные типа ХТХГ-1, ПХ-1, ЛХМ-7А, ХЛ-4, УХ-1, «Цвет» и др.

Высокая чувствительность и разделительная способность, надежность, хорошая воспроизводимость результатов, быстрота проведения анализа, возможность применения газовой хроматографии для изучения веществ в потоке способствовали широкому внедрению газовых хроматографов при анализе смесей веществ не только в исследовательских целях, но и при производственном контроле.

Газовая хроматография в сочетании с другими физико-химическими методами (масс-, ИК-спектрометрия, ЯМР и др.)

значительно расширяет круг решаемых аналитических и физико-химических задач.

Распределительная хроматография. Этот метод хроматографии сходен с описанным выше методом экстракции. Разделение веществ методом распределительной хроматографии основано на различии в коэффициентах распределения хроматографируемых веществ двумя несмешивающимися фазами — растворителями.

Распределительная хроматография может быть проведена на колонке, на бумаге — *бумажная хроматография* или в тонком слое адсорбента — *тонкослойная хроматография*.

В этом методе колонку заполняют носителем — веществом, индифферентным к хроматографируемым веществам и применяемым растворителям. Носителями являются те же вещества, что и в адсорбционной хроматографии: силикагель, активированный уголь, окись алюминия и др.

Носитель в колонке обрабатывают неподвижным растворителем. Этот растворитель, адсорбируясь на поверхности носителя, образует на нем поверхностную жидкую пленку. После насыщения носителя неподвижным растворителем через колонку пропускают второй растворитель с растворенной в нем анализируемой смесью.

Подвижный и неподвижный растворители подбирают в зависимости от природы носителя и его полярности. Если носителем служит гидрофильное вещество, то неподвижным растворителем является вода, подвижным — органический растворитель. Если носитель — гидрофобное вещество, то в качестве неподвижных растворителей применяют неполярные органические вещества (бензол, керосин и др.), а в качестве подвижных — полярные органические соединения и воду.

Если компоненты смеси обладают различной растворимостью в подвижном и неподвижном растворителе — различным коэффициентом распределения

$$K = \frac{C_{\text{подвижн}}}{C_{\text{неподвижн}}} \quad (\text{XIII-16})$$

то эти вещества движутся в колонке с различной скоростью. Легче всего вымывается компонент, обладающий наибольшим коэффициентом распределения. Этот компонент находится в первых порциях элюата. Наоборот, компонент, обладающий наименьшим коэффициентом распределения, движется с наименьшей скоростью и оказывается в последних порциях элюата. Если в колонке происходит только распределение анализируемых компонентов между подвижным и неподвижным растворителем, то получающиеся зоны достаточно четкие и отделены друг от друга. Если же, кроме этого, происходит адсорбция не-

которых из компонентов веществом-носителем, то четких зон часто не образуется и разделения компонентов не происходит.

Методика распределительного хроматографического разделения почти не отличается от методики адсорбционного разделения, описанной выше. Через подготовленную колонку для распределительной хроматографии пропускают раствор анализируемой смеси в подобранном растворителе и затем тем же растворителем промывают колонку, собирая отдельные порции элюата, которые затем анализируют различными методами.

Для разделения органических кислот в качестве носителя применяют силикагель, неподвижной фазой обычно служит вода, а подвижной — различные растворители.

Например, если смесь муравьиной, уксусной, пропионовой и масляной кислоты пропустить через колонку, наполненную силикагелем, обработанным водой, а затем промывать колонку различными растворителями, отбирая отдельные порции элюата (полученные порции элюата титруют гидроокисью бария), при этом получается следующее. При промывании колонки бензолом расход гидроокиси бария на каждую порцию элюата будет сперва увеличиваться, а затем уменьшаться почти до нуля. В эти первые порции извлекается адсорбированная масляная кислота, и суммарный расход гидроокиси бария будет эквивалентен ее содержанию. Через некоторое время вслед за масляной кислотой бензол начнет извлекать пропионовую кислоту, и снова расход гидроокиси бария будет увеличиваться и затем уменьшится до нуля. Этот объем гидроокиси бария эквивалентен содержанию пропионовой кислоты. Остальные кислоты бензолом не извлекаются, независимо от длительности промывания. Чтобы извлечь адсорбированную уксусную кислоту, в качестве растворителя применяют 10%-ный раствор хлороформа в бутаноле. Оттитровав эти фракции, можно определить содержание уксусной кислоты. Наконец, для извлечения муравьиной кислоты применяют 30%-ный раствор хлороформа в бутаноле.

Как и в адсорбционной хроматографии, в распределительной хроматографии для анализа элюата могут быть с успехом использованы различные физико-химические методы.

Распределительная хроматография наряду с адсорбционной газовой хроматографией используется и в анализе газов. На адсорбент наносят высококипящие жидкости, и поглощение газов происходит в результате растворения их в этой жидкостной пленке. В табл. III-7 приведены некоторые жидкости, применяемые для распределительной газовой хроматографии, область их применения и максимальная температура использования.

В распределительной газовой хроматографии получают более четкие выходные кривые, чем в адсорбционной газовой хроматографии. В качестве примера на рис. XIII-9 приведены

Таблица XIII-7. Жидкости для распределительной газовой хроматографии

Жидкость	Температура, °C	Область применения
Диметилсульфолан (3,4-диметилтетрагидро- ротиофен-S-диоксид)	35	Для разделения углеводов
β , β' -Дипропионитриловый эфир	70	Для отделения ароматических углеводов от алифатических
Полиэтиленгликоль	100	Для разделения кислородсодержащих соединений
Парафиновое масло	120	Для отделения спиртов
Триэтилфосфат	150	Для отделения ароматических углеводов от алифатических
Силиконовая смазка	300	Для разделения высококипящих соединений

кривые разделения циклогексана и диметилпентана на колонке из активированного угля (кривая 1) и на колонке из этого же угля, пропитанного скваланом (кривая 2). Как видно из рисунка, кривая, полученная при помощи газовой распределительной хроматографии, более четкая.

В практике разделения органических и неорганических веществ широко применяют *бумажную распределительную хроматографию*. В качестве адсорбента используют специальную хроматографическую бумагу. Она должна быть химически чистой, химически и адсорбционно нейтральной, однородной по плотности, обеспечивать определенную скорость движения растворителя. Определенное значение имеет также структура, ориентация волокон бумаги.

В зависимости от способа применения различают восходящую, нисходящую, радиальную, одномерную и двумерную хроматографию.

В *восходящей бумажной хроматографии* исследуемое вещество наносят на бумагу 1 (рис. XIII-10, точка а). Растворитель, помещенный в кювету 2, поднимаясь под действием капиллярных сил, захватывает исследуемое вещество. Так как составные части исследуемого вещества обладают различной сорбируемостью и, следовательно, различной скоростью движения, происходит постепенное их разделение.

В результате через некоторое время разные составные части исследуемого вещества оказываются в разных частях хроматограммы (б, в и г). Фронт растворителя д оказывается при этом значительно выше. Разделение проводят в закрытой камере 3 для того, чтобы избежать испарения растворителя в процессе хроматографирования; воздух в камере насыщен парами рас-

творителя. Камеру накрывают стеклянным колпаком 4, что улучшает условия разделения. После окончания хроматографирования пятна составных веществ можно обнаружить проявлением хроматограммы — обработкой ее реагентом, дающим с исследуемыми веществами окрашенные соединения. Например, для групп органических веществ применяют следующие проявители:

для кислот — бромкрезоловый зеленый;

для аминокислот — раствор нингидрина в бутиловом спирте;

для альдоз — раствор анилина и фталевой кислоты в бутиловом спирте;

для альдегидов — раствор 2,4-динитрофенилгидразина.

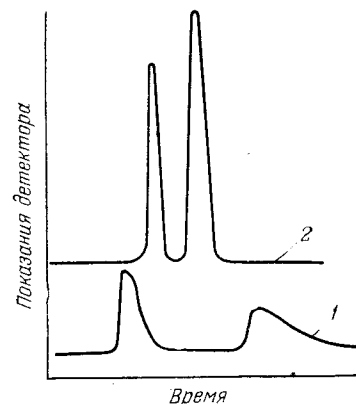


Рис. XIII-9. Кривые адсорбционной и распределительной газовой хроматографии:

1 — адсорбционная хроматограмма; 2 — распределительная хроматограмма.

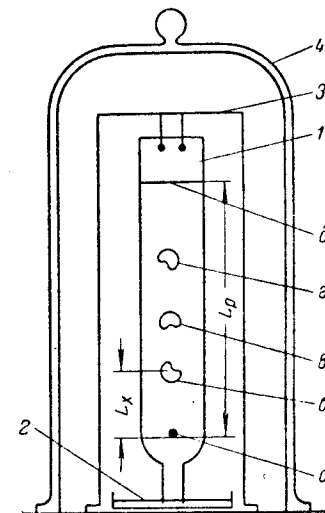


Рис. XIII-10. Установка для восходящей бумажной хроматографии:

1 — бумага; 2 — кювета; 3 — камера; 4 — колпак.

В некоторых случаях для проявления применяют флуоресцентные индикаторы, например спиртовой раствор о-оксихинолина, кверцетина и салициламина, образующие со всеми неорганическими ионами флуоресцирующие соединения.

Каждое вещество обладает определенной скоростью перемещения, которая характеризуется коэффициентом R_f , вычисляемым по уравнению

$$R_f = \frac{L_x}{L_p} \quad (\text{XIII-17})$$

где L_x и L_p — расстояние, пройденное веществом и фронтом растворителя соответственно.

Значение R_f зависит также от применяемого растворителя и сорта хроматографической бумаги. В табл. XIII-8 в качестве примера приведены некоторые значения R_f для органических веществ и ионов неорганических соединений.

В некоторых случаях с успехом применяют *двумерную бумажную хроматографию*. При этом исследуемое вещество разделяют одним растворителем, а затем подвергают полученные

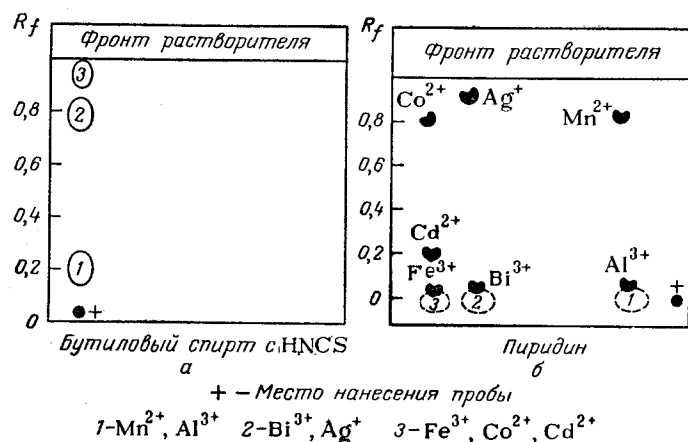


Рис. XIII-11. Двумерная хроматограмма.

пятна действию другого растворителя в перпендикулярном к первоначальному направлению. Например, смесь ионов Fe^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , Ag^+ нельзя разделить, применяя какой-либо один растворитель. При использовании пиридина общее пятно с $R_f = 0,80—0,85$ образуют ионы Co^{2+} , Mn^{2+} , Ag^+ . Применяя в качестве растворителя бутиловый спирт с HNCS, получим общее пятно с $R_f = 0,98$ для ионов Fe^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} . Поэтому для разделения этих ионов применяют сначала в качестве растворителя бутиловый спирт с HNCS (рис. XIII-11, а). После этого поворачивают хроматографическую бумагу на 90° и подвергают действию второго растворителя — пиридина (рис. XIII-11, б). При этом происходит разделение ионов, образующих общие пятна, и все ионы хорошо проявляются в виде отдельных пятен. Аналогичный метод двумерной хроматографии применяют для разделения ряда органических веществ.

В некоторых случаях бывает удобно применять не восходящую, а *нисходящую хроматографию*. Установка для нисходящей хроматографии изображена на рис. XIII-12. Растворитель помещают в кювету 1, расположенную в верхней части камеры для хроматографирования. Бумажную полосу для хроматогра-

фии 2 перекидывают через стеклянный держатель 3 и помещают над кюветой 4 для стока растворителя. Кюветы с бумагой и держатель накрывают стеклянным колпаком 5. Исследуемое вещество помещают в точке а. Растворитель всасывается бумагой и затем опускается вниз, увлекая своим потоком анализируемое вещество. Остальная обработка ведется, как описано выше.

При исследовании сложных смесей удобной оказывается *радиальная хроматография*. Исследуемое вещество помещают в центр бумажного кружка и туда же каплями наносят растворитель. Диффундируя, он захватывает анализируемое вещество, составные части которого распределяются концентрическими кругами. Полученная хроматограмма может быть разрезана на отдельные секторы, каждый из которых можно подвергнуть проявлению различными проявителями. Применение радиальной хроматографии расширяет возможности хроматографии, но необходимо равномерное продвижение фронта растворителя, а это в ряде случаев представляет известную сложность.

Разделенные при помощи бумажной хроматографии вещества могут быть определены количественно. В простейшем случае это делают визуально по интенсивности окраски полученного пятна.

Более точным методом количественного определения является определение по средней интенсивности окраски пятна (D) и его площади (S). В этом случае

$$C = KSD \quad (\text{XIII-18})$$

где K — коэффициент пропорциональности.

Для люминесцирующих веществ в этой формуле вместо D используют интенсивность люминесценции. Кроме того, широко применяется элюирование хроматографических пятен. Полученное на хроматограмме пятно тщательно вырезают, обрабатывают подходящим растворителем и раствор с выделенной составной частью анализируемого вещества исследуют тем или другим физико-химическим методом. Чаще всего для этой цели применяют колориметрию, фотоколориметрию, полярографию.

В тех случаях, когда хроматографическое пятно бесцветно и вырезать его нельзя, поступают следующим образом. Рядом с исследуемым раствором в тех же условиях проводят хроматографирование эталонного раствора, содержащего определяемый

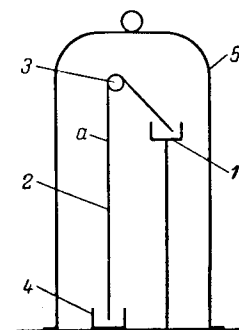


Рис. XIII-12. Установка для нисходящей хроматографии: 1, 4 — кюветы; 2 — бумага; 3 — держатель; 5 — колпак.

Таблица XIII-8. Значения R_f для некоторых органических веществ и ионов неорганических соединений

Растворитель	Вещества и ионы	R_f
Этиловый и изобутиловый спирт с хлористоводородной кислотой	Cr^{3+}	0,10
	Al^{3+}	0,18
	Cu^{2+}	0,24
	Fe^{3+}	0,40
	Bi^{3+}	0,68
	Cd^{2+}	0,77
Диоксан, антипирин и хлористоводородная кислота	Zn^{2+}	0,86
	Zn^{2+}	0,04
	Fe^{3+}	0,10
	Cd^{2+}	0,18
	Cu^{2+}	0,52
	Bi^{3+}	0,68
Бутиловый спирт, уксусная кислота, вода	Sn^{2+}	0,80
	I-Эпигаллокатехин	0,57
	d, I-Катехин	0,72
Бутиловый спирт, муравьиная кислота, вода	I-Эпикатехингаллат	0,87
	Щавелевая кислота	0,09
	Винная »	0,21
	Лимонная »	0,31
	Яблочная »	0,46
	Янтарная »	0,68

компонент. Хроматограмму эталонного раствора тем или иным способом проявляют и определяют место хроматографического пятна определяемого компонента. На этом уровне вырезают бумагу на хроматограмме исследуемого вещества и подвергают ее необходимой обработке.

Метод тонкослойной хроматографии (ТСХ) состоит в следующем: на одну из сторон стеклянной пластинки наносят слой сорбента, который может быть «закрепленным» или «незакрепленным».

При получении закрепленного слоя сорбент закрепляют на стекле фиксатором — гипсом или крахмалом. Готовят сорбционную массу в виде суспензии из сорбента, фиксатора и воды и наносят ее на поверхности стеклянных пластинок и разравнивают при помощи специального прибора или валиком. Затем пластинки сушат на воздухе. Для получения незакрепленного слоя сорбент насыпают на стекло (лучше матовое) и при помощи валика или специального приспособления разравнивают сорбент тонким слоем.

На этот слой, так же как на бумагу в бумажной хроматографии, наносят на линию старта капли анализируемого раствора; край пластинки ниже линии старта погружают в систему растворителей. По мере продвижения жидкости происходит разделение смеси веществ. Границу подъема жидкости (линия фронта) отмечают, пластинку сушат и «проявляют» (или просматривают на ультрахемоскопе, если пятна люминесцируют) для обнаружения веществ в виде окрашенных пятен. Дальше поступают, как и в случае хроматографии на бумаге (определяют R_f и т. д.).

Существенную роль при разделении веществ методом ТСХ играет количество наносимого вещества или смеси веществ, которое влияет на значение R_f . Следует избегать нанесения очень больших количеств анализируемого вещества, так как в этом случае пятна очень большие, плохой формы и могут сливаться с пятнами соединений с близкими значениями R_f .

Для подбора нужного количества анализируемого вещества на пластинку наносят пробы различных количеств смеси (например, 1—10 мкг или 0,1—10 мкг), смесь разделяют и проявляют. Выбирают то количество, при котором получают лучшее разделение.

Метод тонкослойной хроматографии получил широкое распространение благодаря своей простоте и удобству разделения небольших количеств многокомпонентных смесей веществ. Метод ТСХ по сравнению с бумажной хроматографией обладает большей быстротой разделения веществ, устойчивостью по отношению к нагреванию и некоторым реагентам, разрушающим бумагу, и повышенной чувствительностью (до 0,005 мкг). Метод ТСХ применяется в химических, биологических, медицинских и других исследованиях.

Осадочная хроматография. Основным фактором в осадочной хроматографии является процесс образования малорастворимых осадков. Во время формирования осадочной хроматограммы происходит многократное повторение процесса образования и растворения осадков.

Процесс образования осадков обуславливает разделение веществ в порядке увеличения растворимости выделяющихся осадков. Растворимость осадков является основным условием этого вида хроматографии.

Очень важен процесс закрепления осадков в месте их образования, который обеспечивает возможность и многократное повторение первого (основного) процесса.

Осадочные хроматограммы могут быть получены на колонке, бумаге и в тонком слое.

Колонки, применяемые в хроматографическом анализе осадков, состоят из носителя и осадителя. Для приготовления

колонок мелко истертый носитель пропитывают раствором осадителя и высушивают (сухие колонки) или пропитывают носитель раствором осадителя и не высушивают (мокрые колонки).

В качестве носителя используют чистые вещества, обладающие хорошей фильтрующей способностью: высокодисперсные (силикагель, окись алюминия и др.) и грубодисперсные (BaSO_4 и другие вещества). Носитель должен быть совершенно индифферентным к осадителю, хроматографируемым веществам и образующимся осадкам, за исключением случая, когда носитель одновременно играет роль осадителя, например диметилглиоксим.

Желательно, чтобы носитель имел светлую окраску для удобства визуального наблюдения хроматограмм.

Осадителями являются реагенты, образующие малорастворимые осадки с хроматографируемыми веществами, индифферентные к носителю. Необходимым условием для осадителей является их сорбируемость на носителе.

Рис. XIII-13. Схема ультрахемискапа для просмотра хроматограмм:

1 — ртутная лампа; 2 — светофильтр;
3 — исследуемая хроматограмма; 4 — люминесцирующий экран.

Хроматограмму, полученную непосредственно после пропуска исследуемого раствора через колонку, называют *первичной*.

Для наилучшего разделения осадков рекомендуют первичную хроматограмму промыть чистым растворителем, пропуская его через колонку; таким образом получают *промытую хроматограмму*.

Если полученная осадочная хроматограмма бесцветна или слабоокрашена (нехарактерное окрашивание), то для обнаружения веществ хроматограмму проявляют. Проявителями в осадочной хроматографии служат неорганические соединения, органические реагенты — комплексообразователи, а также некоторые индикаторы.

Анализ бесцветных осадочных хроматограмм можно провести в ультрафиолетовом свете, если образующиеся осадки флуоресцируют. Для этих целей удобен ультрахемический метод (рис. XIII-13), применяемый и в других видах хроматографического метода.

В бумажном варианте осадочной хроматографии роль носителя играет фильтровальная бумага (полоски или круги фильтровальной бумаги). Бумагу на короткое время погружают в раствор осадителя, затем в вертикальном положении сушат

на воздухе. Капли раствора исследуемых веществ наносят на бумагу; каждую последующую каплю наносят после впитывания предыдущей.

Вследствие различной растворимости образующихся осадков они располагаются в виде колец вокруг центра (места нанесения капель) в порядке увеличения растворимости. Так получают первичную хроматограмму. Для получения промытой хроматограммы растворитель наносят в центр хроматограммы по каплям, так же как и анализируемый раствор. Вследствие действия капиллярных сил происходит передвижение растворителя от центра к периферии, что вызывает дополнительное разделение зон осадков.

При необходимости таким же способом получают проявленную хроматограмму.

Интересна особенность осадочных хроматограмм — их изменения во времени, которые называют «вторичными явлениями». Такими изменениями, например, являются расщепление зоны на отдельные кольца, сравнительное увеличение размеров зон и т. д. Это вызывается старением осадков, сползанием их под действием силы тяжести и другими причинами.

Возникновение вторичных явлений необходимо учитывать, поэтому рекомендуется изучение осадочных хроматограмм проводить через 3—5 мин после их образования.

В вертикальных осадочных хроматограммах осадки равномерно распределяются по высоте зоны, образуя четкие, ровные границы. Это дает возможность использовать размер зоны в качестве критерия для количественного определения веществ методом осадочной хроматографии.

Осадочную хроматографию применяют не только для качественного и количественного анализа веществ, но и для разделения и выделения веществ, их концентрирования и т. п.

ЛИТЕРАТУРА

- Золотов Ю. А. Экстракция внутрикомплексных соединений. М., «Наука», 1968. 312 с.
Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. Экстракционное концентрирование. М., «Химия», 1971. 272 с.
Цвет М. С. Хроматографический адсорбционный анализ. М.—Л., АН СССР, 1964. 272 с.
Хроматография в тонких слоях, пер. с нем. под ред. К. В. Чмута. М., «Мир», 1965. 508 с.
Ахрем А. А., Кузнецова А. И. Тонкослойная хроматография. М., «Наука», 1964. 175 с.
Айвазов Б. В. Практическое руководство по хроматографии. М., «Высшая школа», 1968. 279 с.
Ольшанова К. М., Потапова М. А., Копылова В. Д., Морозова Н. М. Руководство по ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии. М., «Химия», 1965. 200 с.

- Мак-Нейр Г., Бонелли Э. Введение в газовую хроматографию. Пер. с англ. под ред. А. А. Жуховицкого. М., «Мир», 1970. 277 с.
 Кулаков М. В., Шкатов Е. Ф., Ханберг В. А. Газовые хроматографы, М., «Энергия», 1968. 128 с.
 Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М. Газовая хроматография. М., Гостоптехиздат, 1962. 441 с.
 Березкин В. Г., Татаринский В. С. Газо-хроматографические методы анализа примесей. М., «Наука», 1970. 207 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- A56e**
 рефрактометр 107 сл.
 число 99
 Автоколлимационные приборы 205
 Автоматы кондуктометрические 354
 Аддитивность молекулярных рефракций 101
 Адсорбенты 511
 Аккумуляторы 321, 392, 446
 Амперметры 324
 Амперометрическое титрование 431 сл.
 до внезапной остановки тока 434
 практика 452
 с индикатором 432 сл.
 с твердым электродом 442
 Амперостаты 317
 Амфолиты 503
 Анализ по теплопроводности 490 сл.
 Анализаторы
 автоматические 9 сл.
 атомно-абсорбционные 205
 бескристалльные 282 сл.
 флуоресцентные 294
 Аниониты 503
 Аргентометрия 150
 Атом
 возбужденный 157, 158, 161
 ионизированный 160 сл.
 Атомизаторы пламенные 187, 199, 201
 Атомно-абсорбционный метод 156
 зависимость интенсивности линий от
 концентрации элемента 170, 182
 источники света 197, 199, 200
 практика 270 сл.
 схема 177
 чувствительность 264
- Бера закон** 36
 Биамперометрический метод 319
 Бугера — Ламберта — Бера закон 36
 проверка соблюдения 78
 Бугера — Ламберта закон 36
 Быстрые системы 385
- Вариации коэффициент** 21
 Варьирования размах 14
 Вектор-полярографы 446
 Вестона нормальный элемент 382
 Влажность, определение кондуктометриче-
 ское 356
 Водород, перенапряжение 304, 313, 428
 Водородные ионы см. pH
 Возбуждение
 атома 161
 — энергия 157, 158
 источники 235 сл., 274 сл.
 способы 160
- Волна (ы)**
 длина, измерение 283
 — нулевого вращения 120
 ложные на полярографических кривых.
 424
 полярографические 411
 — уравнение 414 сл.
 Вольтамперометрия инверсионная 443
 Вольтметры 324
 Время удерживания 514
 Вуаль фотопластинки 216
 Выпрямители 321
 Высоочастотное титрование 338 сл.
 аппаратура 342, 346 сл.
 F-метрическое 341
 Q-метрическое 340 сл.
 Z-метрическое 340
- Газ-носитель** 514
 Газоанализаторы фотоколориметрические.
 74
 Газотрон 321
 Газы
 анализ кондуктометрический 358
 — по теплопроводности 491
 — эмиссионный 198, 260 сл.
 разделение хроматографическое 512
 Гальванический элемент 301, 358
 Гальванометры 83, 396
 Гамма-спектрометры 475
 Гартмана диафрагма 222
 Гашение флуоресцентное
 концентрационное 141
 температурное 142
 Гейгера — Мюллера счетчик 276
 Гейровского — Ильковича уравнение 415
 Гельмгольца слой 298
 Гель-фильтрационный метод 512
 Гель-хроматография 512
 Генераторы
 высоочастотные 339
 дуги переменного тока 193
 искры конденсированной 187 сл.
 — низкочастотной 190 сл.
 лампы 343
 электрических разрядов 187
 Генерация титранта 317
 Гладстона — Дала уравнение удельной реф-
 ракции 100
 Глобар-стержень 62
 Гомологичные спектральные линии 225
 Горелки 201
- Двойной слой, электрический** 297, 357
 Деполаризаторы 454
 Детектирование фазовое 446

- Детектор(ы) 276 сл., 515 сл.
 аргонный 526
 дифференциальный 515
 интегральный 515
 ионизационные 515, 516
 концентрационные 515
 массовые 515
 пламенно-ионизационные 516
 по электронному захвату 516
 термокондуктометрические 515
 характеристики 517
- Диаграммы
 в анализе рефрактометрическом 104
 — — эмиссионном 249
 «состав — свойство» 7, 87
 трехкомпонентной системы 25
- Диализ 8
- Диапазон спектрального прибора 207
- Диафрагма 67
 Гартмана 222
- Дисперсия 12
 оптического вращения 122 сл.
 света 99
 спектральных приборов 208
 — — линейная 208
 — — угловая 208, 281
- Диссоциации константа, определение 60
- Дифракционные приборы 277
- Дифференциальный способ 50, 55, 82, 83
- Диффузия
 ионов 411
 перенапряжение 303
- Добавок метод
 в анализе спектральном 252
 — — фотометрическом 34
 в полярографии 419, 420, 451
- Доплера эффект 171
- Дублеты однородные 231
- Дублирования фотометрический метод 56 сл.
- Дуга тока 162, 193 сл.
 прерывистая 194
- Дюбоска колориметр 63
- Жидкости
 анализ методом пламенной фотометрии 263
 — — рентгеноспектральным 294
 — — спектральным оптическим 187 сл.
- Жиры, определение рефрактометрическое 113
- Закон(ы)
 Бера 36
 Бугера — Ламберта 36
 Бугера — Ламберта — Бера 36
 Кирхгофа 337
 распределения 493
 Фарадея 296
 Фика 412
 фотометрии 34 сл.
- Зуммер 342
- Избранных точек метод 26
- Извлечения степень 493, 494
- Ильковича уравнение 412
- Индикаторы
 двухцветные 86
 константа диссоциации, определение 60
 одноцветные 87
 флуоресцентные 149
 — адсорбционные 150
 хемилюминесцентные 145, 150
- Инерция пластинки 215
- Интенсивностей метод 49
- Интерполирование фотометрическое 228
- Интерферометр 110
- Интерферометрический метод 113
- Ионизация атома
 способы 160
 энергия 157
- Иониты 503, 504 сл.
- Ионный обмен 8, 503 сл.
- Ионообменное разделение 506
- Ионы
 диффузия 411
 миграция 421
 подвижности 331
- Искра 162
 высоковольтная конденсированная 187 сл.
 низковольтная 190 сл.
- Калибровка по стандартным веществам 20
- Катарометры 515
- Катиониты 503
- Катод
 ртутный 313 сл.
 — капельный 410
- Катодолуминесценция 134
- Квантометры 187, 206, 243, 244
- Кенотроны 321
- Кирхгофа закон 337
- Кислород, перенапряжение 304
- Кислоты, константа диссоциации, определение 60
- Колонки хроматографические 514
- Колориметрическое титрование 56
- Колориметрия 28
 визуальная 79 сл.
 метод стандартных серий 50, 52 сл.
 — уравнивания 51, 55 сл.
 ошибки 44, 89
- Колориметр(ы) 55
 визуальные 68
 погружения 63
 с осветителем 67
- Кольрауша мостик 337, 345
- Комплексонометрическое титрование 150
- Комплексообразование 41
 влияние pH 40 сл.
 в титровании кондуктометрическом 335 сл., 352
 — — потенциометрическом 368, 403, 409
 — — фотометрическом анализе 41
 исследование 61
- Кондуктометрическое титрование 332, 352
- Кондуктометрия 8, 329 сл.
 аппаратура 342 сл.
 высокочастотная 354
 низкочастотная безэлектродная 337
 практика 349 сл.
 прямая 330, 352
 селективная 353
 теория 329 сл.
- Константы
 аналитические, определение полярографическое 455
 — — потенциометрическое 391 сл.
 — — радиохимическое 477
 — — фотометрическое 60 сл.
 гидролиза, определение 392
 диссоциации кислот и оснований в неводных растворителях и воде 376
 нестойкости, определение 392
 прибора, определение 349
 распределения 493, 495
 экстракции 493
 ядра некоторых атомов 478

- Концентратомеры 446, 455
- Коэффициент(ы)
 дисперсии 99
 диффузии 413
 нормированных отклонений 13
 ослабления, массовый 173
 поглощение 36
 — линейный 173
 — молярный 36
 преломления 96, 97
 пропускания 38
 распределения 493 сл.
 R_f 521, 524
- Кривые
 для быстрых и медленных систем 384
 нагревания 457, 459
 охлаждения 457, 459
 поляризационные 305
 полярографические 411 сл.
 — максимумы 422
 потенциометрические 375
 спектрополяризметрические 121
 спектрофотометрическая 37, 62
 температурные 460
 флуоресценции 144, 151
 характеристическая фотографической эмульсии 215
 электрокапиллярная 422
- Кристалл-анализаторы 280 сл.
- Кристаллизация перенапряжения 303
- Кристаллофосфоры 151, 153
- Кристаллы
 переходы электронные 137
 показатели преломления 124 сл.
 рекомбинационное свечение 136
 уровни энергии 137
- Критерии
 F-критерий 16
 Q-критерий 14
 Стьюдента 13
- Кулонометрическое титрование 315, 317, 318
- Кулонометрия 314 сл.
 амперостатическая 316
 косвенная 314
 потенциостатическая 316
 прямая 314
- Кулонометры 327 сл.
- Курнакова пирометр 459
- Кюветы 65
- Лампы
 газоразрядные 163
 ртутные 151
 с полным катодом 197
- Линии спектральные
 аналитические 176
 гашение 226
 интенсивность, зависимость от концентрации элемента 180 сл.
 — измерение 224 сл., 287 сл.
 — — внутренний стандарт 225
 — — в рентгеноспектральном анализе 285 сл.
 — — методом калибровочных графиков 232
 — — — однородных дублетов 231
 — — — появления 230
 — — — «трех эталонов» 266
 — — — фотографического интерполирования 228
 — — — фотографической регистрации 228 сл.
 — — с малой точностью 225
 — — сравнением со стандартами интенсивности 225
- Линии спектральные
 интенсивность, измерение точное 226 сл.
 — спектров испускания 167
 — — — поглощения 170
 — — — контур 170
 — — — флуоресценции 169
 нахождение 284
 обозначение 165
 отождествление 284
 реабсорбированные 169
 резонансные 166
 серии 163, 172
 — границы 163
 — образование 164
 сравнение 224
 уширение 197, 198
 число 173
- Локальный анализ
 масс-спектрометрический 467
 спектральный 178, 195
- Ломакина — Шейде формула 180
- Лоренца — Лоренца уравнение молекулярной рефракции 100
- Луч поляризованный 115
- Лучепреломление двойное 121
- Люминесцентный метод 8, 134 сл.
 аппаратура 151 сл.
 применение 151 сл.
 теория 134 сл.
- Люминесценция 134
- Максимумы полярографические
 второго рода 423
 первого рода 423
 третьего рода 424, 425
 четвертого рода 425, 426
- Масс-спектрометрический метод 8, 464 сл.
- Медленные системы 385
- Меркуриметрия 150
- Металлы
 анализ рентгеноспектральный 293
 — эмиссионный 237 сл.
 — — без обогащения 255 сл.
 — — с обогащением 258 сл.
 потенциалы в растворителях 364
- F-Метры 341
- Q-Метры 340
- Миграция ионов 421
- Микрокристаллоскопический анализ 125
- Микроскоп поляризационный 124, 133
- Микрофотометр 213
- Минералы, эмиссионный анализ 248
- Молярных отношений метод 61
- Монохроматизация света 63
 двойная 65
- Монохроматоры 203, 205
- Мост
 Кольрауша 337, 345
 ламповый 345
 потенциометрический 393
 реохордный 346
 сопротивления 344
- Мутаротация 119
- Надежность 13
- Наименьших квадратов метод 26
- Наполнители в рентгеноспектральном анализе 183
- Напряжение
 переменное, типы 439
 разложения 303
- Нейтрализации метод 149
 в кондуктометрическом анализе 335
 — — титровании 352

- Нейтрализация метод
в потенциометрическом титровании 373 сл., 379, 387, 388, 398, 399, 408
- Нернста
уравнение 299, 357
штифт 62
- Нефелометрический метод 91 сл.
аппаратура 93
теория 91 сл.
- Нефелометры 93 сл.
Николь 125
Носители 526
Нулевой метод 51, 56, 83
- Ньютона—Лапласа уравнение удельной рефракции 100
- Обмен ионный 507
- Окисление — восстановление в потенциометрическом титровании 371, 378, 385, 398, 403, 408
- Окислительно-восстановительная система, потенциал 357
- Окраска
влияние комплексобразования 41
— концентрации 39
— посторонних веществ 43 сл.
— температуры 42
— pH 40, 42
возникновение 29
изменение во времени 42
- Оптические активные вещества 117
- Оптические методы 8
- Оптический спектральный анализ 176 сл., 187 сл.
аппаратура 187 сл.
источники света 187 сл.
методики 235 сл.
ошибки 190
характеристика 185
чувствительность 186
- Орбитали молекулярные 29
- Органические вещества
определение полярногографическое 453
— потенциометрическое 385, 409
— фотометрическое 74 сл.
- Осаждение
в титровании кондуктометрическом 335 сл., 352 сл.
— — потенциометрическом 365 сл., 379, 403, 408
- Ослабитель ступенчатый 216
- Осциллограф безынерционный 439
- Отклонение(я) 12
нормированные, коэффициент 13
пропорциональные, метод 49, 53, 82
равные, метод 49, 51, 55
стандартное 12, 13, 15
— относительное 21
- Отражение полное внутреннее 96, 97
- Ошибка
грубая 14
определения 12
систематическая 11, 18, 20
случайная 10, 12, 19
- Пары, теплопроводность 491
- Перенапряжение 303 сл.
анодное 385
диффузия 303
типы 303
- Пирометры 459
- Пламена 162, 199 сл.
характеристика 200 сл.
- Плотность оптическая 38
- Поглощение
коэффициент 36, 174
край 158
круговое дихроичное 122
растворами 37 сл.
— содержащими взвеси 91
скачки 174
- Подвижность ионов 331
- Показатель преломления 96
- Полосы поглощения 31 сл., 171
функциональных групп органических соединений 59
- Полуволны потенциал 415
- Полупроводниковые элементы 321
- Полураспада период 469
- Полуэлементы каломельные 386
- Поляризация 410
анодная 410
деформационная 338
катодная 410
концентрационная 411
ориентационная 338
плоскость 115 сл.
— вращения 115
— — угол 117
при двойном лучепреломлении 121
степень 144
флуоресцентного излучения 144 сл.
электродная 302
- Поляриметрический метод 8, 115 сл.
аппаратура 125 сл.
практика 125
теория 115 сл.
- Поляриметр-сахариметр 127 сл.
- Поляриметры 126 сл.
с монохроматорами 123
- Полярнограммы 420, 450
- Полярнографический метод 8, 410 сл.
аппаратура 443 сл.
влияние других ионов 429 сл.
дифференциальный 434
качественный 415, 449
количественный 417, 419
метод добавок 419, 420, 451
— калибровочного графика 418, 420, 449
— расчетный 417, 420, 451
— стандарт 419, 420, 451
практика 448 сл.
разрешающая способность 449
теория 410 сл.
- Полярнография
амальгамная 455
высокочастотная 438
дифференциальная 449
импульсная 438
инверсионная 442, 445
на твердых электродах 441
осциллографическая 438 сл., 449
переменнотоковая 436 сл., 449, 454
по второй гармонике переменного тока 438
радиочастотная 455
с накоплением 444
- Полярнографы(ы) 446 сл.
осциллографический 448
переменнотоковые 448
- Порошки
анализ спектральный 293
— эмиссионный 187
- Потенциал(ы)
асимметрии 390
влияние индифферентных солей 361
вычисление 360
изменение в процессе титрования 372
измерение 381

- Потенциал(ы)
нормальный 300 сл., 357
окислительно-восстановительный 358, 362 сл.
— влияние комплексобразования 361
— природы растворителя 363
полувольты 415
равновесный 299, 360
разность 299
реальные 361 сл.
скачок 299
- Потенциометрический метод 8, 357 сл.
аппаратура 392 сл.
практика 403 сл.
прямой 364
теория 357 сл.
- Потенциометрическое титрование 364 сл., 407
в неводных растворителях 375 сл.
до нуля 383
некомпенсационное 383
с биметаллическими электродами 383, 403
с измерением потенциала 381 сл.
смеси ионов 378 сл.
с поляризованными электродами 384
- Потенциометры 393 сл.
- Потенциостаты 316, 447
- Правильность определения 11
- Преломление
показатели 124
света 96
- Приборы эталонные 18
- Призмы 63, 65
Николь 125
- Пробирки колориметрические 80
- Произведение растворимости, определение потенциометрическое 391
- Пропорциональный счетчик 277
- Пропускание 38
- Пульфриха рефрактометр 105
- pH
определение потенциометрическое 389, 390, 403 сл.
— фотометрическое 86 сл.
- Радиоактивные источники 162, 275
- Радиометрическое титрование 473
- Радиохимические методы анализа 8, 468 сл.
с предшествующей химической очисткой 471
- Разбавление изотопное, метод 471
- Разряд
в полном катоде 195
высокочастотный 198 сл.
— высоковольтный 195
дуговой 199
тлеющий 199
- Распад радиоактивный искусственный 469
- Распределение
закон 493
коэффициент 493 сл.
- Рассеяние света 91
- Реабсорбция 168 сл.
- Реакция
фотометрическая, определение условий 77
электрохимическая, перенапряжение 303
- Резонансные методы анализа 477 сл.
- Резонансный уровень 159
- Результаты наблюдений, обработка 10 сл., 23
- Рекомбинация 136 сл., 160
спектр 163
- Релаксация 479
- Рентгеновская трубка 162, 274 сл.
- Рентгеноспектральный анализ 178 сл., 183, 274 сл.
аппаратура 274 сл.
источники возбуждения 274 сл.
по спектрам первичным 156, 178
— — поглощения 136, 179, 186
практика 282 сл.
флуоресцентный 156, 178
характеристика 185
чувствительность 186
- Реостаты 324
- Рефрактометр 97
дисперсионный универсальный 109
ИФР-23 105
лабораторный 109
погружной 109
РАП 110
- Рефрактометрический метод 8, 96 сл.
аппаратура 105
практика 111 сл.
- Рефракция
атомная 101
молекулярная 100
связей 101
удельная 100
- Решетки дифракционные 63, 65 сл., 209
- Руды, анализ 248 сл.
- Рэлея уравнение 91
- Сахариметр автоматический 132
- Свет
дисперсия 99
источники в анализе оптическом 187 сл.
— — фотометрическом 62 сл.
монохроматический 63
поглощение и рассеяние 91
преломление 96
приемники в анализе оптическом 213 сл.
— — фотометрическом 66 сл.
- Светосила 210 сл.
- Светофильтры 63
интерференционные 63
увиолетовые 152
- Свечение рекомбинационное 145
- σ-Связь 29
- σ-Связь 29
- Селективность 8
- Серии
изомольные 61
спектральных линий 163, 172
стандартные 52, 79
- Слой диффузионный 425
- Смолы ионообменные 503
- Совокупность генеральная 16
- Солеметр кондуктометрический 354
- Сопrotивление удельное 329
- Спектральные переходы 30
- Спектральные приборы 202 сл., 277 сл.
диапазон 207
дисперсионные 203 сл.
дисперсия 208
разрешающая способность 210
светосила 210 сл.
увеличение 206
характеристики 206 сл.
- Спектральный анализ 8, 156 сл. (см. также Оптический спектральный анализ и Рентгеноспектральный анализ)
- качественный и количественный 175 сл.
теория 156 сл.
характеристика 185 сл.
эталонны 184

- Спектрографы 204, 205
 дисперсия 209
 ДФС-8 и ДФС-13 206
 ИСП 205
 светосила 210 сл.
 Спектрометры 265, 278 сл.
 атомно-абсорбционные 271
 Спектрополяриметрический метод 120
 Спектрополяриметры 131 сл.
 Спектропроектор 212
 Спектроскоп 204, 205
 Спектрофотометрическая кривая, построение 37
 Спектрофотометрический анализ 47
 дифференциальный 83 сл.
 Спектрофотометры 47, 71 сл.
 атомно-абсорбционные 187
 Спектры 30
 атомные 156
 линейчатые 165
 оптические 156 сл., 163 сл.
 — возбуждение 162 сл.
 — испускания 156, 163
 — поглощения 156, 163
 — расшифровка 219, 236
 — характеристические 163
 ПМР 484
 поглощение 184
 β -распада 470
 рекомбинационные 163
 рентгеновские 156, 171 сл.
 — возбуждение 163
 — испускания 171 сл.
 — — вторичные 173
 — — интенсивность 174
 — — первичные 173
 — поглощения 171
 — — интенсивность 173
 — расшифровка 282 сл.
 — характеристические 171 сл.
 серии 164
 флуоресцентные 163, 169, 173
 эмиссионные 163
 ЭПР 488
 ЯМР 483
 Сплавы
 анализ рентгеновский 293
 — эмиссионный 237 сл., 246 сл.
 Среднее арифметическое 11
 «Средних» метод 26
 Стабилизаторы 320
 Стабилизаторы 323
 Стандарт(ы)
 внутренний 225
 длин волн 283
 Стилоскопы 187, 204, 205
 Стилоскопическая установка СЛ-11 206
 Стилоскопы 187, 204
 Стокса правило 136
 Стюдента критерий 13
 Счетчики
 Гейгера — Мюллера 276
 α - и β -излучений 475
 пропорциональный 277
 сцинтилляционный 277
 Твердые пробы, анализ 187
 Телефон 344
 Теплопроводности метод анализа 8
 Термический метод 457 сл.
 Термогравиметрический метод 462
 Термограмма 461
 Термометрический метод 8
 Термоспектрофотометрический метод 77, 84
 Термостатирование 348
 Термостолбики 66
 Термоэлементы 66
 Титраторы
 автоматические 396
 F-метрические 343
 Q-метрические 343
 Титриметры
 высокочастотные 347, 360
 «Ультрафиолет» 153
 Титрование
 амперометрическое 431 сл., 442, 452
 высокочастотное 338 сл.
 колориметрическое 56
 комплексометрическое 150
 кондуктометрическое 332, 352
 кулонометрическое 315, 317, 318
 F-метрическое 341
 Q-метрическое 340 сл.
 Z-метрическое 340
 потенциометрическое 364, 407
 радиометрическое 473
 турбидиметрическое 93, 95
 фотометрическое 57, 83
 Ток
 бросковый 425
 высокочастотный 342 сл.
 диффузионный 411, 425, 428
 — мгновенный 441
 емкостный 411, 421
 каталитический 428
 кинетический 411, 426
 конденсаторный 411, 420
 максимума 411, 422
 миграционный 411, 421
 неарадеевский 421
 обмена 301
 предельный 311, 411, 414
 — уравнение 412
 Точность
 измерения 10, 21
 — прямого 13, 14
 Трехкомпонентные системы 25
 Триболоминесценция 134
 Турбидиметрический метод 91 сл.
 аппаратура 93
 теория 91 сл.
 Турбидиметрическое титрование 93, 95
 Турбидиметры 93 сл.
 Угол вращения плоскости поляризации 115, 117
 Уравнивания метод 51, 55 сл.
 Уровни энергетических состояний атома
 оптические 159
 резонансные 159
 рентгеновские 157
 Усталость фотоэлемента 46
 Уширение спектральных линий 170 сл., 197, 198
 Фазовые превращения 457
 Фактор
 контрастности пластинки 216
 разделения 493
 Фарадея закон 296
 Фика закон 412
 Флуоресцентный метод
 оптический 156
 — зависимость интенсивности линий от концентрации элемента 182
 — источники света 197
 — схема анализа 177
 реагенты 148

- Флуоресцентный метод
 рентгеновский 185 сл.
 — зависимость интенсивности линий от концентрации элемента 287 сл.
 — источники света 199 сл.
 — схема 199 сл.
 Флуоресценция 134
 выход 138
 гашение 141 сл.
 интенсивность 138, 153
 спектры 169
 степень поляризации 144 сл.
 схемы наблюдения 152
 Флуорометры 152 сл.
 Фон
 в полярографии 421, 449
 в спектральном анализе 218
 растворы 53, 81
 Фосфоресценция 134
 Фотоколориметрические определения 81 сл.
 Фотоколориметры
 автоматические 73
 двуплечие 82
 одноплечие 82
 Фотолуминесценция 134
 Фотометрирование 224 сл.
 Фотометрический анализ 8, 28 сл.
 аппаратура 62 сл.
 визуальный 28
 влияние посторонних веществ 78
 косвенный 56, 83
 методы 48 сл.
 — разработка 76 сл.
 ошибки 38 сл., 89 сл.
 практика 74 сл.
 прямой 52
 способ дифференциальный 50, 55, 82, 83
 — добавок 84
 — дублирование 56 сл.
 — изомольярных серий 61
 — мольярных отношений 61
 — нулевой 51, 56, 83
 — пропорциональных отклонений 49, 53, 82
 — равных отклонений 49, 51, 55
 — сравнения интенсивностей 49
 — стандартных серий 52, 79
 — уравнивания по раствору 51, 55
 — — по световому потоку 55
 теория 28 сл.
 титрование 56, 57 сл.
 чувствительность 28
 Фотометрия
 двулучевая 49, 51
 закон 34 сл.
 однолучевая 48, 51
 пламени 263 сл.
 — анализ по интенсивности аналитических линий 266 сл.
 — введение пробы в источник света 268 сл.
 — чувствительность 284
 фотографическая 227
 Фотометры 214
 визуальные 226
 двулучевые 66
 однолучевые 66
 пламенные 187, 265
 Фотонепелометры 95
 Фотосопротивление 46
 Фототок 45
 Фототурбидиметрия 95
 Фотомножители 66, 213, 217
 Фотоэлектрическое титрование 57 сл., 83
 Фотоэлектроколориметры 68 сл.
 Фотоэлементы 68, 213, 217
 с внешним фотоэффектом 45
 с внутренним фотоэффектом 46
 с запирающим слоем 46
 тыловой 47
 усталость 46
 Фотоэффект 45 сл.
 «вентильный» 46
 внутренний 45
 объемный 45
 Фрумкина теория 422
 Фульгаторы 269
 Хемилуминесцентные методы 145
 Хемилуминесценция 134
 Холостой опыт 20
 Хроматограмма
 первичная 526
 промытая 526
 проявленная 527
 Хроматографические методы 8, 501 сл.
 Хроматография 8
 адсорбционная 503, 507
 бумажная 518, 522
 — восходящая 520, 522
 — нисходящая 522
 — радиальная 523
 — распределительная 520
 газовая 508
 жидкостная 508 сл.
 ионообменная 503
 классификация 502
 осадочная 503, 523
 распределительная 503, 518
 тонкослойная 518, 524
 Цвета дополнительные 63 сл.
 Цементация 314
 Частота
 резонансная 477
 — сдвиг 481 сл.
 Число
 волновое 59
 степеней свободы 13
 Чувствительность 87
 спектральная 213
 Штативы
 в спектральном анализе 195
 для колориметрических пробирок 80
 Штифт Нернста 62
 Эвтектика 458
 Эйкмана уравнение рефракции 100
 Экстракция 8, 493 сл.
 скорость 498
 Электроанализ 8
 Электрод(ы) 325, 397 сл.
 амальгамированный вращающийся
 ртутный капельный 413
 биметаллические 403
 быстрорастворимый 443
 вибрирующий 441
 водородный 387, 399, 401, 402
 вольфрамовый 402
 вращающийся 441
 второго рода 386
 графитовый 402
 деполяризация 441
 игольчатый 444

Электрод(ы)

индикаторный 365, 386, 398, 400, 408
 — поляризация 386
 индифферентный 357
 иодный 400, 403
 каломельный 386, 397, 402
 капельный 443
 карборундовый 402
 кольцевой дисковый 444
 кондуктометрические 347
 металлические 388
 микродисковый 414, 444
 окиснотутный 402
 окисные 388, 399
 первого рода 386
 перенапряжение 304
 платинирование 349
 платиновый 401
 — вращающийся 414
 плоский 412
 погружной 347
 поляризация 302
 полярографические 443 сл.
 ртутные 400, 422
 — капаящий 412
 — стационарный 444
 серебряный 400
 серноокислый ртутный 402
 сравнения 365, 386, 397, 402
 стационарные 421, 444
 стеклянный 389, 399, 401, 402
 сурьмяный 388, 401
 твердый 411, 417, 425
 ферро-феррицианидный 401
 характеристика 400 сл.
 хингидронный 388, 398, 399, 401, 402
 хлорсеребряный 397, 402

Электролиз

296 сл.
 аппаратура 320 сл.
 влияние комплексообразования 308 сл.
 — перемешивание 311
 — характера осадков 309 сл.
 внутренний 314
 — установка 327
 выделение газов, предотвращение 312
 — окислов металлов 312
 на ртутном катоде 313
 при контролируемом потенциале 312
 теория 296 сл.

Электролиз

ускоренный 310
 Электронный парамагнитный резонанс 8, 477, 487
 Электроны оптические 156
 Электропроводность 329
 ионов 331
 мольная 330
 удельная 329, 330
 Электрофорез 8
 Электрохимические методы 8
 Элементы «первые», «вторые», «третьи» 239
 сухие 392
 Элюирование селективное 505
 Эмиссионный метод 156
 зависимость интенсивности линий от концентрации элемента 180 сл., 230 сл.
 источники света 187 сл., 196, 200, 201
 количественный 239 сл.
 метод добавок 252
 полук количественный 238
 практика 219 сл.
 схема 176 сл.
 фотографический 240 сл.
 — чувствительность 239
 фотоэлектрический 243 сл.
 — чувствительность 239
 экспрессный 238, 249
 эталоны 235, 245
 — синтетические 257
 Эмульсия фотографическая 213 сл.
 Эффект
 инерционный 46
 насыщение 479
 фотоэлектрический 45

Ядерный квадрупольный резонанс 486

Ядерный магнитный резонанс 8, 477 сл.

Ячейки

для анализа кондуктометрического 347
 — — полярографического 445
 — высокочастотного титрования 339, 348
 — электролиза на ртутном катоде 326
 индуктивные 339
 конденсаторные 339

ЮРИЙ СЕРГЕЕВИЧ ЛЯЛИКОВ

Физико-химические методы анализа

Редактор Л. Н. Овсянникова

Технический редактор В. М. Скитина

Художник Ю. М. Сигов

Корректор Р. А. Шиперова

Т-09030. Сдано в наб. 27/XI 1973 г. Подп. в печ. 29/IV 1974 г. Формат бумаги 60×90^{1/16}.
 Бумага тип. № 2. Усл. печ. л. 33,5. Уч.-изд. л. 35,14. Тираж 38 000 экз. Зак. № 878.
 Изд. № 440. Цена 1 р. 34 к.

Издательство «Химия», 107076, Москва, Стромынка, 23

Ордена Трудового Красного Знамени Ленинградская типография № 2
 имени Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном
 комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии
 и книжной торговли. 198052, Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29